JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1884.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1884.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

33036

GENERAL LIBRARY · UNIVERSITY OF MICHIGAN · DE THE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 29.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1884.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des neunundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(17. Januar 1884.)

Seite

Th. Bellmann: Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure 1

H. Kolbe: Kritisch-chemische Gänge. V. Heuriger Nothstand in der Chemie 22

F. Rasiński: Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrome, als eine neue Methode zur Untersuchung der Gemengtheile des Erdöls (vorläufige Notiz) . . 39

F. Salomon: Zur Abwehr 43

Reboul: Ueber die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Diäthylamin 46

Zweites Heft.

(23. Februar 1884.)

W. Ostwald: **Chemische Affinitätsbestimmungen:**

VI. Die Löslichkeit des Weinsteins in verdünnten Säuren (nach Versuchen von O. Huecke) 49

VII. Die Löslichkeit der Sulfate von Barium, Strontium und Calcium in Säuren (nach Versuchen von W. Banthisch) 52

Seite

H. Ost: Die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure. Dritte Abhandlung 57

H. Struve: Studien über Milch. Zweite Mittheilung . . 70

S. v. Wroblewski: Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs als Kältemittel, über die Temperatur, welche man dabei erhält, und über die Erstarrung des Stickstoffs 95

Drittes Heft.

(11. März 1884.)

H. von Perger: Ueber quantitative Bestimmung des Morphins im Opium 97

H. Struve: Studien über Milch. Dritte Mittheilung . . 110

Fr. Gottschalck: Pneumatische Wanne ohne Brücke mit freibeweglich hängendem Cylinder 124

R. Wollner: Zur Kenntniss des sog. Rubeanwasserstoffs . 129

Derselbe: Ueber die Oxybase des Kyanmethins 131

M. Seidel: Ueber die Oxydation des Quecksilberdiäthyls mit übermangansaurem Kali 134

R. Otto: Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Quecksilberdiphenyl; Berichtigung 136

G. McGowan: Zur Kenntniss des Trichlormethylsulfonchlorids (vorläuf. Mittheilung) 138

E. von Meyer: Bemerkungen über die chemische Constitution des Anthrachinons, Anthracens und zugehöriger Verbindungen 139

Viertes und fünftes Heft.

(26. April 1884.)

Alex. Thate: Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf O-Nitrophenoxylessigsäure 145

C. W. Blomstrand: Ein Uranmineral von Moss und über die natürlich vorkommenden Uranate im Allgemeinen 191

E. Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen . . . 229

Schreiben eines jungen Chemikers an die Redaction des Journals 253

Sechstes Heft.

(12. Mai 1884.)

Seite

H. Köhler: Ueber das Paraäthoxyphenylurethan und einige Derivate desselben 257

H. Vater: Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Ortho- und Paraamidophenol und die sich hierdurch bildenden Oxyphenylglycine 286

M. Buchstab: Ueber das m-Azo- und Hydrazophenetol (vorläufige Mittheilung) 299

J. Rotheit: Neue Bildungsweise von Carbostyril 300

M. v. Stojentin: Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff und Triphenylguanidin (vorläufige Notiz) 302

P. Schützenberger: Ueber ein neues Metallradical . . . 304

Siebentes und achtes Heft.

(27. Mai 1884.)

H. Struve: Studien über Blut 305

H. Ritthausen: Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg:

11. Ueber Melitose aus Baumwollsamen 351

12. Vorkommen von Citronensäure in verschiedenen Leguminosensamen 357

13. Vorkommen von Vicin in Saubohnen (Vicia Faba) 359

14. Ueber die Löslichkeit von Pflanzen-Proteïnkörpern in salzsäurehaltigem Wasser 360

J. M. Lovén: Ueber die Thiomilchsäuren und die Thiodilactylsäuren 366

H. Ost: Einwirkung von Hydroxylamin und von Aethylamin auf Komansäure 378

„De mortuis nil nisi bene, sed non nimis“ von H. Kolbe 381

A. Cossa: Ueber neutrale Salze des Didymoxyds und über die Valenz des Didyms 383

Neuntes, zehntes und elftes Heft.

(24. Juni 1884.)

W. Ostwald: **Studien zur chemischen Dynamik.** Dritte Abhandlung: Die Inversion des Rohrzuckers 385

Seite

S. M. Jörgensen: Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen 409

N. Menschutkin: Ueber die Bildung der Säureamide aus den Ammoniumsalzen 432

H. Ritthausen: Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg:

15. Ueber die Zusammensetzung der mittelst Salzlösung dargestellten Eiweisskörper der Saubohnen (Vicia faba) und weissen Bohnen (Phaseolus) 448

J. L. Andreae: Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen 456

W. de la Croix: Der Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen 478

R. Baur: Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure und Carbonaten 489

E. v. Meyer: Zur Frage nach der chemischen Constitution des Anthrachinons 494

H. Kolbe: Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (No. 29) 497

Derselbe: Adolph Baeyer, Reformator der chemischen Nomenklatur 501

Berichtigungen 504

Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure;

von

Dr. Theodor Bellmann.

Die im Safte des Mohns an die Opiumbasen gebundene Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, geht bekanntlich durch Kochen mit Salzsäure, unter Abgabe von einem Molekül Kohlensäure, in Komensäure, $C_6H_4O_5$, über. Nach der von How gemachten Beobachtung lässt sich die Komensäure durch Kochen mit Ammoniak glatt in eine stickstoffhaltige Säure überführen:

$$\underset{\text{Komensäure}}{C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + NH_3 = \underset{\text{Komenaminsäure}}{C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + H_2O,$$

welche der Entdecker für eine Aminsäure hielt und deshalb als Komenaminsäure bezeichnete. Neuere Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass die Komenaminsäure eine einbasische Oxysäure ist, welche den Stickstoff im Radical in eigenthümlicher, noch zu ermittelnder Form fest gebunden enthält. Ost vermuthete nun, dass die Komenaminsäure in naher Beziehung zum Pyridin, C_5H_5N, steht und fand, durch das Studium der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf dieselbe, dass in der That durch den Chlorphosphor bei hoher Temperatur aller Sauerstoff und auch Wasserstoff der Komenaminsäure durch Chlor ersetzt, gleichzeitig Salzsäure abgespalten und Hexachlorpicolin, C_6HCl_6N erhalten wird. Besonders interessant ist bei diesem Processe die Abspaltung

[1]) Reibstein, dies. Journ. [2] 24, 283.

von Salzsäure, welche noch nicht aufgeklärt war. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Ost habe ich nun, um jene Abspaltung von Salzsäure zu erklären, die durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure entstandenen Nebenprodukte genauer untersucht und ferner die Einwirkung unter den verschiedensten Bedingungen, bei verschiedenen Temperaturen und in den verschiedensten Mischungsverhältnissen eingehend studirt, um einen möglichst genauen Einblick in den Verlauf des Processes zu bekommen.

I. Einwirkung von 5 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Komenaminsäure bei Temperaturen von 220° bis 250° und 275°.

100 Grm. fein gepulverte, vollkommen entwässerte Komenaminsäure wurden mit 670 Grm. (5 Mol.) Fünffach-Chlorphosphor unter Zusatz von etwa 450 Grm. Phosphoroxychlorid in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr fortging. Bei diesem Process wirken nur drei Moleküle Chlorphosphor auf die Komenaminsäure ein, die Reaction wurde daher durch Erhitzen des Retorteninhalts in zugeschmolzenen Glasröhren im Paraffinbade zunächst auf 220° vollendet. Nachdem darauf das Phosphoroxychlorid abdestillirt worden war, wurde der schwarzbraune, zähflüssige Rückstand in kleinen Portionen in Eiswasser gegossen, wodurch sich ein dunkel gefärbtes Oel abschied, welches ich noch mehrere Male mit heissem Wasser extrahirte, bis letzteres nicht mehr gefärbt erschien. Das abgeschiedene Oel, das Hauptprodukt der Einwirkung von Chlorphosphor auf Komenaminsäure, ist, durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, ein Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin, worin bald das eine, bald das andere vorherrscht:

$$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 4PCl_5 = \underset{\text{Pentachlorpicolin}}{C_5H_2Cl_2N \cdot CCl_3} + 4POCl_3 + 3HCl.$$

$$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 5PCl_5 = \underset{\text{Hexachlorpicolin}}{C_5HCl_3N \cdot CCl_3} + 4POCl_3 + PCl_3 + 4HCl.$$

Sämmtliche oben erwähnte, stark phosphorsäure- und salzsäurehaltigen Auszüge, welche die noch nicht angegriffene Komenaminsäure enthalten mussten, wurden vereinigt bis zur Krystallisation eingedampft, die abgeschiedenen Krystalle darauf von der Mutterlauge abgesogen und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas eisenfreier Thierkohle umkrystallisirt. Schon durch die Härte ihrer Krystalle, ferner durch die Schwerlöslichkeit, selbst in heissem Wasser, erwies sich die neue Verbindung, eine Säure, als nicht identisch mit der Komenaminsäure, weiterhin erwies sie sich auch chlorhaltig. Da aber die angestellten Chlorbestimmungen keine übereinstimmenden Resultate ergaben, so musste angenommen werden, dass die neue Säure durch beigemengte Komenaminsäure noch verunreinigt war, trotzdem die Krystalle unter dem Mikroskop als vollkommen homogene Nädelchen erschienen. Zur Trennung beider Säuren wurde die Wahrnehmung benutzt, dass das Ammonsalz der chlorhaltigen Verbindung viel leichter löslich ist, als das der Komenaminsäure. Löst man das Gemenge in siedendem Wasser auf und setzt dann so viel Ammoniak zu, dass die saure Reaction der Lösung eben noch bestehen bleibt, so fällt bei genügender Concentration das komenaminsaure Ammon aus, oder krystallisirt nach längerem Stehen. Da das Ammonsalz der chlorhaltigen Säure nicht gut krystallisirt, so wurde das Filtrat vom komenaminsauren Ammon mit Chlorcalcium versetzt und der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen scheidet sich das Kalksalz der chlorhaltigen Säure in feinen, weissen, seideglänzenden, federförmig vereinigten Nadeln aus, welche abgepresst, nochmals umkrystallisirt und schliesslich mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft wurden. Der trockne Rückstand, durch mehrmaliges Ausziehen mit kaltem Wasser vom Chlorcalcium befreit, hinterlässt die neue Säure, welche durch Umkrystallisiren mit etwas Thierkohle vollkommen rein erhalten wird. Ihre wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur schwach roth. Aus der Analyse folgt die empirische Zusammensetzung:

$$C_6H_4ClNO_3 + H_2O.$$

Analyse:

I. 0,265 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,366 Grm. CO_2 und 0,073 Grm. H_2O.

II. 0,340 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,253 Grm. AgCl.

III. 0,283 Grm. gaben 18,2 Ccm. N bei 12° und 741 Mm. Bar.

IV. 0,537 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 110° 0,052 Grm. H_2O.

V. 0,7187 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 110° 0,0658 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4ClNO_3$.		Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_6 = 72	= 37,59 %	37,36	—	—	—	—
H_4 = 4	= 3,13 „	3,02	—	—	—	—
Cl = 35,5	= 18,53 „	—	18,24	—	—	—
N = 14	= 7,31 „	—	—	7,42	—	—
O_3 = 48	= —	—	—	—	—	—
173,5						
H_2O = 18	= 9,39 %				9,68	9,02

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt, da die Verbrennungen mit chromsaurem Blei keine zufriedenstellenden Resultate ergaben, selbst wenn dasselbe vorher, wie Ritthausen vorschlägt[1]), im Sauerstoffstrom geglüht worden war.

Was die Bildung der chlorhaltigen Säure betrifft, so entsteht aus der Komenaminsäure zunächst vermuthlich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_3NCl_2\begin{cases}Cl\\CO.Cl\end{cases}$ welche aber sogleich ein Molekül Salzsäure abspaltet und in $C_5H_2NCl\begin{cases}Cl\\CO.Cl\end{cases}$ übergeht. Durch Behandeln mit Wasser wird dieses Chlorid in eine Monochlor-Oxysäure:

$$C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

übergeführt, welche die Zusammensetzung einer einfach gechlorten Oxypyridincarbonsäure besitzt, und die ich zum Unterschied von den isomeren Säuren Ost's[2]) als

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 141.

[2]) Das. [2] **27**, 288 u. f.

Monochlor-γ-Oxypyridincarbonsäure

oder, da ihre Zugehörigkeit zur Picolinsäure wohl ausser Zweifel steht, als

Monochlor-γ-Oxypicolinsäure

bezeichnen will.

Monochlor-γ-Oxypicolinsäure,

$$C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O.$$

Dieselbe krystallisirt in schönen, kleinen, zugespitzten, farblosen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löst sie sich in siedendem; 1 Thl. Säure bedarf davon ungefähr 25 bis 30 Thle., ebenso leicht löst sie sich auch in heissem Alkohol. In Aether, Chloroform und Benzol ist sie unlöslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid zunächst einen schmutzig-rothen Niederschlag, der sich im überschüssig zugesetzten Eisenchlorid mit schwach gelbrother Farbe auflöst. Mit salpetersaurem Silber giebt die concentrirte Lösung der Säure einen weissen, voluminösen, gallertartigen Niederschlag, der beim Umrühren rasch pulverförmige Beschaffenheit annimmt. Mit den Salzen der schweren Metalle erhält man Niederschläge, die aber wenig charakteristisch sind.

In starken Mineralsäuren löst sich die Säure rasch auf und giebt besonders mit Salzsäure eine gut krystallisirende Doppelverbindung.

Die Monochlor-γ-Oxypicolinsäure ist nicht flüchtig, schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 224° und ist ihrem Verhalten nach eine einbasische Oxysäure vom Charakter der Komenaminsäure.

Salzsaure Monochlor-γ-Oxypicolinsäure,

$$C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + HCl.$$

Diese Doppelverbindung krystallisirt aus der Lösung der Chloroxypicolinsäure in wenig concentrirter Salzsäure nach längerem Stehen in gut ausgebildeten, feinen, spitzen und

durchsichtigen Nadeln, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser giebt die Verbindung die Salzsäure wieder ab und lässt die freie Säure zurück.

Analyse:

0,308 Grm. der lufttrocknen Verbindung gaben in stark verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,208 Grm. AgCl; Cl = 16,69 %.

Berechnet für $C_5H_4ClNO_2.HCl$; Cl = 16,90 %.

Neutraler monochlor-γ-oxypicolinsaurer Kalk,

$$\left(C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca + aq.$$

Derselbe krystallisirt nach längerem Stehen aus der mit einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge Ammoniak versetzten Lösung der Säure unter Zusatz von Chlorcalcium in grossen, weissen, federförmig vereinigten, sehr weichen Krystallnadeln aus, die an der Luft rasch verwittern. Er scheint mit zwei Molekülen Wasser zu krystallisiren. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt fast neutral.

Analyse:

0,257 Grm. der längere Zeit bei 110° getrockneten Substanz gaben, mit oxalsaurem Ammon gefällt, 0,039 Grm. CaO; Ca = 10,50 %.

Berechnet für $C_{12}H_6Cl_2CaN_2O_6$; Ca = 10,40 %.

Basisch monochlor-γ-oxypicolinsaurer Kalk,

$$2\left[C_5H_2ClN\begin{cases}O\\COO\end{cases}Ca\right] + H_2O.$$

Fällt durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure als gelblichweisses Pulver zu Boden. Das Salz ist selbst in heissem Wasser äusserst schwer löslich, leichter hingegen in heisser verdünnter Essigsäure. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse:

I. 0,255 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0,011 Grm. H_2O; H_2O = 4,31 %.

Berechnet für $C_{12}H_4Cl_2Ca_2N_2O_6 + H_2O$; H_2O = 4,09 %.

II. 0,243 Grm. entwässerte Substanz gaben, mit oxalsaurem Ammon gefällt, 0,063 Grm. CaO; Ca = 18,52 %.

Berechnet für $C_{12}H_4Cl_2Ca_2N_2O_6$; Ca = 18,91 %.

Reduction der Monochlor-γ-Oxypicolinsäure.

Die Substitution des Chloratoms der Monochlor-γ-Oxypicolinsäure durch Wasserstoff gelingt sehr leicht mit Zinn und verdünnter Salzsäure. Man löst die Säure in Salzsäure auf, setzt Zinn im Ueberschusse zu, lässt das Ganze ein bis zwei Tage bei mässiger Temperatur stehen und beendet schliesslich die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Darauf giesst man die klare Flüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Zinn ab, dampft bis fast zur Trockne ein, um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt daraus das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Wird die vom Schwefelzinn filtrirte Lösung eingedampft, so setzt sich die Oxypicolinsäure in gut ausgebildeten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle vollständig rein erhalten werden.

Setzt man die Reduction der Monochlor-γ-Oxypicolinsäure bei der Temperatur des Wasserbades längere Zeit fort, so wird die Oxypicolinsäure unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung einer anderen, stickstofffreien Säure vollständig zerstört. Die Versuche, die stickstofffreie Säure zu erhalten, sind erfolglos geblieben, es gelang mir weder die freie Säure, noch das salzsaure Salz, noch das Kalksalz zum Krystallisiren zu bringen.

γ-Oxypicolinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$.

Die γ-Oxypicolinsäure krystallisirt in kleinen, harten, durchsichtigen, farblosen, rhombischen Pyramiden mit vorwiegend ausgebildetem basischen Pinakoid, so dass die Krystalle einen mehr oder weniger tafelähnlichen Habitus zeigen. Sie krystallisirt mit einem Molekül Wasser, ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol, vollkommen unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenoxydsalzen die Färbung einer concen-

trirten Eisenchloridlösung. Mit salpetersaurem Silber erhält man einen weisslichen, voluminösen Niederschlag, ebenso giebt sie Fällungen mit essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer u. s. f. Sie schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 258° (bemerkenswerth ist der Umstand, dass die zugehörige Chlor-Oxysäure viel niedriger, bei 224°, schmilzt), ist nicht flüchtig und besitzt die Eigenschaften einer einbasischen Oxysäure.

Analyse:

I. 0,135 Grm. der bei 110° entwässerten Säure gaben 0,259 Grm. CO_2 und 0,047 Grm. H_2O.

II. 0,099 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0,1885 Grm. CO_2 und 0,037 Grm. H_2O.

III. 0,2445 Grm. der bei 110° entwässerten Substanz gaben 20,2 Ccm. N bei 8° und 747 Mm. Bar.

IV. 0,4629 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 110° 0,0545 Grm. H_2O.

V. 0,6465 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Säure verloren bei 110° 0,074 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5NO_3$.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	= 72	= 51,80 %	51,79	51,94	—	—	—
H_5	= 5	= 3,60 „	3,70	4,16	—	—	—
N	= 14	= 10,07 „	—	—	9,80	—	—
O_3	= 48	—	—	—	—	—	—
	139						
H_2O	= 18	= 11,46 %				11,77	11,44

In concentrirter Salzsäure löst sich die γ-Oxypicolinsäure allmählich auf, ohne aber mit derselben ein gut krystallisirendes Doppelsalz zu bilden.

Die von Ost aufgefundenen und beschriebenen[1]) α- und β-Oxypicolinsäuren unterscheiden sich ganz wesentlich von meiner, ihnen isomeren γ-Säure. Während die α-Säure in langen Nadeln, die β-Säure in rechtwinkligen Blättchen krystallisirt, erhält man die γ-Säure in kleinen, abgestumpften, rhombischen Pyramiden, welche sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen, leicht löst sich hingegen die β-Säure, weniger leicht die α-Säure. Die α-Verbindung schmilzt bei

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 289 u. 291.

267°, die β-Säure bei 250° und die γ-Säure bei 258°. Bemerkenswerth ist auch ferner die leichte Reducirbarkeit meiner Chlor-Oxypicolinsäure durch Zinn und Salzsäure zu chlorfreier γ-Oxypicolinsäure, während die beiden Chlor-Oxypicolinsäuren Ost's durch Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, sondern erst durch Jodwasserstoffsäure reducirt werden.

Neutraler γ-oxypicolinsaurer Baryt,

$$\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ba.$$

Das Salz setzt sich während des Eindampfens einer mit kohlensaurem Baryt neutralisirten wässrigen Lösung der Säure in harten, etwas gelblich gefärbten Krystallkrusten ab, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die lufttrockne Substanz verliert weder beim Stehen über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 150° an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

Analyse:

0,501 Grm. Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,281 Grm. $BaSO_4$; Ba = 32,97 %.

Berechnet für $C_{12}H_8BaN_2O_4$; Ba = 33,17 %.

Neutraler γ-oxypicolinsaurer Kalk,

$$\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca + 4H_2O.$$

Derselbe krystallisirt aus der mit kohlensaurem Kalk neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure in kleinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, ist ziemlich leicht löslich in Wasser, reagirt fast neutral und färbt sich beim längeren Stehen an der Luft an den Rändern röthlich.

Analyse:

I. 0,5399 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 120° 0,1019 Grm. H_2O; H_2O = 18,87 %.

Berechnet für $C_{12}H_8CaN_2O_4 + 4H_2O$: H_2O = 18,56 %.

II. 0,394 Grm. entwässerte Substanz gaben geglüht 0,068 Grm. CaO. Ca = 12,32 %.

Berechnet für $C_{12}H_8CaN_2O_4$: Ca = 12,66 %.

Die stark phosphorsäure- und salzsäurehaltige Mutterlauge von der Monochlor-γ-Oxypicolinsäure setzte beim weiteren Eindampfen Krystalle ab, die jetzt vorzugsweise Komenaminsäure waren, gemengt mit wenig Chloroxypicolinsäure. Das Filtrat von diesem Gemenge, aus dem nichts mehr auskrystallisirte, wurde mit concentrirtem Ammoniak neutralisirt. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Krystallbrei, der in der Hauptsache aus phosphorsaurem Ammon und Salmiak besteht, zum kleinen Theil aber noch das Ammonsalz einer neuen Säure enthält, welches schwerer löslich ist als die genannten unorganischen Salze, und welches sich aus der Lösung des Salzgemisches beim Eindampfen in röthlichen, kugeligen Aggregaten absetzt. Das Salz wurde einmal umkrystallisirt, darauf mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde in der Kälte mit absolutem Alkohol extrahirt und die gelöste Säure, nach Verjagung des Alkohols, aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. Zur weiteren Reinigung der neuen Säure stellte ich das Barytsalz dar, indem ich die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirte; dasselbe wird darauf mit Salzsäure zur Trockne verdampft, und aus dem trocknen Rückstande die neue Verbindung mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt ich sie hinlänglich rein. Die so erhaltene neue Säure giebt mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung. Da ich ihren Zusammenhang mit den behandelten Verbindungen nicht habe feststellen können, so schlage ich für dieselbe einstweilen den Namen:

Monochlor-Kyaminsäure

(κυάνεος, blau) vor, um zugleich auch an ihre Herkunft aus der Komenaminsäure zu erinnern.

Monochlor-Kyaminsäure,

$C_8H_8ClNO_4 + H_2O$; $(C_7H_7ClNO_2.COOH?)$

Dieselbe krystallisirt mit einem Molekül Wasser in schönen, weissen, seideglänzenden und sehr weichen Blättchen, ähnlich denen der reinen Komenaminsäure. Die Monochlor-Kyaminsäure löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, sehr leicht dagegen in heissem. Ihre wässrige Lösung reagirt nur schwach sauer, fast neutral, und giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid im ersten Augenblick eine violette Färbung, die aber sofort in ein prachtvoll tief dunkles Blau übergeht. Mit salpetersaurem Silber gesteht die nicht allzu verdünnte Lösung der Säure sofort zu einer dicken, weisslichen Gallerte. Mit den Salzen der schweren Metalle erhält man Niederschläge, die wenig charakteristisch sind. In Salzsäure ist sie äusserst leicht löslich, giebt beim Eindampfen der Lösung die Salzsäure vollständig wieder ab. Leider konnte ich wegen der geringen Ausbeute an Chlorkyaminsäure (ich erhielt aus 200 Grm. wasserfreier Komenaminsäure kaum 4—5 Grm. der neuen Säure) keine Aetherificirung der Substanz vornehmen, um bestimmt festzustellen, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist, doch lässt sich aus der Zusammensetzung ihrer Salze vermuthen, dass sie nur ein Carboxyl enthält. Die Monochlor-Kyaminsäure ist nicht flüchtig, ihr Schmelzpunkt liegt bei 186°.

Die Entstehung der Chlorkyaminsäure aus der Komenaminsäure ist noch unerklärt.

Eine umfassendere Untersuchung ist durch die geringe Ausbeute aus der Komenaminsäure erschwert. Man könnte glauben, dass die Chlorkyaminsäure aus einer die Komenaminsäure zufällig begleitenden, unbekannten Verbindung entstanden sei, aber ich bin sicher, zu meinen Untersuchungen reine Komenaminsäure verarbeitet zu haben.

Analyse:

I. 0,1925 Grm. der bei 120° entwässerten Substanz gaben 0,309 Grm. CO_2 und 0,077 Grm. H_2O.

II. 0,2025 Grm. der bei 120° entwässerten Subst. gaben 0,3245 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O.

III. 0,124 Grm. entwässerte Säure gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,081 Grm. AgCl.

IV. 0,268 Grm. entwässerte Säure gaben 15,1 Ccm. N bei 10° und 758 Mm. Bar.

V. 0,777 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 120° 0,062 Grm. H_2O.

VI. 0,271 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 120° 0,0215 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_8H_8ClNO_4$.			Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_8	= 96	= 44,14 %	43,78	43,70	—	—	—	—
H_8	= 8	= 3,68 „	4,44	4,17	—	—	—	—
Cl	= 35,5	= 16,32 „	—	—	16,12	—	—	—
N	= 14	= 6,44 „	—	—	—	6,39	—	—
O_4	= 64							
	217,5							
H_2O	= 18	= 7,64 %					7,97	7,94

Monochlor-kyaminsaures Silber, $C_7H_7ClNO_2.COOAg$.

Man erhält dasselbe zunächst als voluminöse, gallertartige Masse durch Fällen einer Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silber. Durch rasches Umrühren der Flüssigkeit nimmt das Silbersalz bald pulverige Beschaffenheit an. Mit Wasser gekocht zersetzt es sich, über Schwefelsäure und bei 105° längere Zeit getrocknet verliert es nicht an Gewicht, enthält also wohl kein Krystallwasser.

Analyse:

0,343 Grm. trockne Substanz gaben, mit Salzsäure gefällt, 0,150 Grm. AgCl; Ag = 32,95 %.

Berechnet für $C_8H_7ClAgNO_4$; Ag = 33,28 %.

Monochlor-kyaminsaurer Baryt, $(C_7H_7ClNO_2.COO)_2Ba + aq$.

Das Salz krystallisirt aus einer mit kohlensaurem Baryt neutralisirten Lösung der Säure in kleinen, weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten, zugespitzten Prismen. Das trockne Salz färbt sich beim längeren Liegen an der Luft schwach roth. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Analyse:

I. 0,324 Grm. lufttrockne Subst. verloren, längere Zeit auf 120° und 160° erhitzt, 0,0673 Grm. H_2O. H_2O = 20,77 %.

II. 0,2555 Grm. entwässerte Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht, 0,105 Grm. $BaSO_4$; Ba = 24,16 %.

Berechnet für $C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_8Ba + 8H_2O$; H_2O = 20,16 %.

„ „ $C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_8Ba$; Ba = 24,03 %.

II. Einwirkung von 3 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Komenaminsäure bei 200°. — Allgemeines.

150 Grm. (1 Mol.) Komenaminsäure wurden mit 650 Grm. (3 Mol.) Fünffach-Chlorphosphor unter Zusatz von 400 Grm. Phosphoroxychlorid in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr fortging. Darauf wurde der Retorteninhalt in Glasröhren gefüllt und dieselben mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Verarbeitung der resultirenden, dunklen Flüssigkeit ist nun genau dieselbe, wie sie schon im ersten Abschnitt besprochen wurde. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist auch hier ein Oel, aus dem ich mit heissem Wasser wiederum Monochlor-γ-Oxypicolinsäure und Chlorkyaminsäure extrahirte, und zwar erhielt ich beide Säuren in relativ grösserer Menge, als bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure bei Temperaturen über 200°. Das Oel besteht auch bei diesem Process aus dem Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin.

Im Allgemeinen zeigt sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure, dass die Bildung der besprochenen Verbindungen an ganz bestimmte Temperaturen gebunden ist. Je höher man die Temperatur steigert, desto grösser wird die Ausbeute an dem Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin, und desto mehr verschwinden die Monochlor-γ-Oxypicolinsäure und die Chlorkyaminsäure. In relativ grösster Menge entsteht die Monochlor-γ-Oxypicolinsäure, gemengt mit der durch den Process nicht angegriffenen Komenaminsäure, bei Temperaturen zwischen 200° und 230°, während sich die Chlorkyaminsäure in grösster Menge bei Temperaturen zwischen 220° und 230° bildet. Steigert man

die Temperatur auf 240°, so findet sich die Chloroxysäure fast vollständig frei von Komenaminsäure, aber nur noch in geringerer Menge vor, ebenso ist die Chlorkyaminsäure nur in ganz unbedeutender Menge vorhanden. Auf 250° und darüber erhitzt sind beide Säuren, ebenso die Komenaminsäure, vollständig verschwunden, das Produkt der Einwirkung ist nur das Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin. Bei 200° erhielt ich aus 100 Grm. wasserfreier Komenaminsäure 45—50 Grm. Penta- und Hexachlorpicolin, während ich aus derselben Menge Komenaminsäure bei 250° bis zu 130 Grm. des Gemisches bekam.

Besonders interessant ist die Thatsache, dass schon durch Einwirkung von 3 Mol. Chlorphosphor auf 1 Mol. Komenaminsäure Hexachlorpicolin, C_6HCl_6N, gebildet wird, ein Umstand, welcher die grosse Neigung der Pyridonderivate[1]) darthut, leicht Abkömmlinge des Pyridins zu bilden.

III. Einwirkung von 3 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Komenaminsäure in der Siedhitze.

150 Grm. (1 Mol.) fein gepulverte, vollkommen entwässerte Komenaminsäure wurden mit 650 Grm. (3 Mol.) Chlorphosphor in einer Retorte am Rückflusskühler gemischt. Wenn die anfangs eintretende, sehr lebhafte Reaction nachgelassen hat, erhitzt man den Retorteninhalt, der im Verlaufe des Processes zu einer dicken, schlammigen Masse gesteht, bis sich derselbe wieder vollkommen gelöst hat und bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man destillirt darauf das Phosphoroxychlorid möglichst weit ab und giesst den rückständigen, zähflüssigen Syrup in kleinen Portionen in Eiswasser ein, dabei scheidet sich ein amorpher, fast farbloser Körper ab, vermuthlich ein Chlorid von der Zusammensetzung $C_5H_2Cl_3N.COCl$, verbunden mit Phosphorsäure:

$$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 3PCl_5 = C_5H_2Cl_3N.COCl + 3POCl_3 + 2HCl.$$

Man hat bei dem Eintragen des Retorteninhalts in Eis-

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 257.

wasser Sorge zu tragen, dass dasselbe sich nicht erwärmt, weil das Chlorid durch Erwärmen mit Wasser sehr leicht in Komenaminsäure zurückverwandelt wird. Dasselbe wurde gut ausgewaschen und darauf mit Zinn und verdünnter Salzsäure der Reduction unterworfen. Zunächst wurde das Chlorid längere Zeit mit dem Reductionsmittel in der Kälte digerirt, bis Alles in Lösung gegangen war, darauf die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Aus der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung krystallisiren beim Eindampfen kleine, warzenförmige Aggregate aus, welche phosphorsäurehaltig sind und mit Ammoniak zersetzt eine krystallinische Verbindung geben, die durch Umkrystallisiren vollständig rein zur Analyse erhalten wird. Aus der Analyse ergiebt sich die empirische Zusammensetzung:

$$C_6H_7NO_2.$$

Analyse:

0,4649 Grm. der bei 110° entwässerten Substanz gaben 0,9845 Grm. CO_2 und 0,2395 Grm. H_2O.

0,1150 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten, in langen Säulen krystallisirten Substanz verloren bei 110° 0,0145 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_7NO_2$.			Gefunden.
C_6 = 72	=	57,60 %	57,64
H_7 = 7	=	5,60 „	5,72
N = 14			—
O_2 = 32			—
125			
H_2O = 18	=	12,59 %	12,61

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielt ich aus 200 Grm. wasserfreier Komenaminsäure 35 Grm. der reinen Verbindung $C_6H_7NO_2$. Die nicht angegriffene und die aus dem Chlorid durch das Wasser regenerirte Komenaminsäure finden sich im Filtrat von demselben, neben viel Salz- und Phosphorsäure.

Ost betrachtete die Verbindung als den Aldehyd einer Dihydro-Oxypyridincarbonsäure:

$$C_6H_7NO_2 = C_5H_5N\begin{cases}OH\\COH\end{cases}.$$

Da aber dieselbe durch Natriumamalgam nicht verändert

wird, so kann sie kein Aldehyd sein. Sie ist wahrscheinlich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als Methyl-Oxypyridon, $C_5H_3NO\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$, aufzufassen.

Durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure entsteht zunächst, wie schon erwähnt, das Chlorid $C_5H_3NCl_2\begin{cases}COCl\\Cl\end{cases}$; durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure würde dann nicht nur alles Chlor, sondern auch das Sauerstoffatom des ursprünglichen Carbonyls der Komenaminsäure durch Wasserstoff ersetzt werden. Aus dem Carboxyl entstände dann Methyl und es resultirte

$$\text{Methyl-Oxypyridon} = C_5H_3NO\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}.$$

Das Methyl-Oxypyridon krystallisirt in der Regel ohne Krystallwasser in grossen, sehr schönen, durchsichtigen, rhombischen Prismen mit vorwiegend ausgebildetem basischem Pinakoide, oder in langen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, giebt mit Eisenchlorid dieselbe rothviolette Färbung, wie die Komenaminsäure, reagirt fast neutral und lässt sich mittelst Alkohol und Salzsäure nicht ätherificiren. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt es eine Acetylverbindung, welche mit Eisenoxydsalzen keine Färbung liefert; jedoch gelang es nicht, die Acetylverbindung krystallisirt zu erhalten.

Die phosphorsaure Verbindung des Methyl-Oxypyridons, wie man sie durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure und Reduction des entstandenen phosphorsäurehaltigen Chlorids zunächst erhält, krystallisirt wasserfrei in kleinen weissen, warzenförmigen Aggregaten, die sich beim längeren Stehen an der Luft an den Rändern roth färben. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse:

0,875 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben, mit Magnesiamixtur gefällt, 0,4345 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,384 Grm. H_3PO_4. $H_3PO_4 = 43,88\ \%$.

Berechnet für $C_6H_7NO_2 + H_3PO_4$; $H_3PO_4 = 43,94\ \%$.

Die salzsaure Verbindung des Methyl-Oxypyridons krystallisirt aus der Lösung des letzteren in concentrirter reiner Salzsäure in feinen, langen, zugespitzten Nadeln, die in kaltem Wasser äusserst leicht löslich sind und sich beim Eindunsten wieder ausscheiden. Die Verbindung krystallisirt ohne Wasser.

Analyse:

0,5001 Grm. der über Aetzkalk bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,4475 Grm. AgCl; Cl = 22,11 %.

Berechnet für $C_6H_7NO_2 + HCl$; Cl = 21,98 %.

In kohlensauren, sowie in kaustischen Alkalien löst sich Methyloxypyridon auf, ähnlich wie Oxypyridon (Pyrokomenaminsäure siehe dies. Journ. [2] 27, 270), krystallisirt aber nach längerem Stehen zum grossen Theil unverändert wieder aus. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Zu 1 Grm. in Wasser suspendirtem Methyloxypyridon setzte ich 0,424 Grm. (1 Mol.) entwässertes kohlensaures Natron, beim Erwärmen der Flüssigkeit löste sich das Methyloxypyridon in der Soda unter Kohlensäureentwicklung auf. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisirte ein Theil derselben wieder aus, ich setzte deshalb noch ein zweites Molekül kohlensaures Natron zu und brachte dadurch das Methyloxypyridon beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder in Lösung. Nach längerem Stehen krystallisirte ein grosser Theil des Methyloxypyridons unverändert wieder aus. Das alkalische Filtrat, welches noch beträchtliche Mengen Methyloxypyridon enthält, war durch Eindampfen nicht zum Krystallisiren zu bringen.

In ganz ähnlicher Weise wurde der Versuch mit titrirter Natronlauge angestellt, aber auch bei diesem Versuch konnte ich keine Natronverbindung des Methyloxypyridons erhalten.

Um zu prüfen, ob Methyloxypyridon etwa ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_5H_5N\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ sei, versuchte ich durch Oxydationsmittel, wie übermangansaures Kali in saurer und alkalischer Lösung, Quecksilberoxyd, Salpetersäure, Brom, der Verbindung ein Sauerstoffatom zuzuführen, um die zu-

gehörige Säure zu gewinnen. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zu dem in Wasser suspendirten, fein gepulverten Methyloxypyridon das betreffende Oxydationsmittel in kleinen Portionen unter stetem Umschütteln zugefügt wurde. Die Einwirkung der Oxydationsmittel geschah momentan, doch gelang es mir nicht, eine krystallisirende Substanz zu erhalten, da die Oxydation in jedem Falle bis zur Zerstörung des Methyloxypyridons vorschritt. Nur durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung konnte ich als Endprodukt der Reaction Oxalsäure nachweisen. Ich löste 1 Grm. Methyloxypyridon in sehr wenig stark verdünnter Natronlauge auf und liess dazu tropfenweise eine wässrige Lösung von 0,843 Grm. übermangansaurem Kali zufliessen, da ich annahm, dass der Process nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$3\,C_5H_5N\begin{cases}OH\\COH\end{cases} + 2\,KMnO_4 = 2\,MnO_2 + K_2O + 3\,C_5H_5N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

$$375 : 316$$
$$1 : 0{,}843$$

Nachdem alles übermangansaure Kali zugesetzt war, wurde die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Ich filtrirte darauf den ausgeschiedenen Braunstein ab, dampfte das Filtrat mit Salzsäure zur Trockne und extrahirte den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol. Nach Verjagung des Alkohols krystallisirte Oxalsäure in kleinen Säulen aus.

Einwirkung von Brom auf Methyloxypyridon.

Setzt man zu dem in Wasser suspendirten Methyloxypyridon ein Molekül Brom in kleinen Portionen hinzu, so wird dasselbe sofort absorbirt. Ist alles Brom zugesetzt, so erhält man eine klare Lösung, die beim längeren Stehen einen krystallinischen, unlöslichen Körper absetzt, der nicht untersucht werden konnte, da er nur in sehr geringer Menge auftrat. Die Mutterlauge davon enthielt ein leicht lösliches bromwasserstoffsaures Salz, welches, mit Ammoniak neutralisirt, einen Niederschlag gab, der aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirte. Dieselben sind

schwer löslich in Wasser, reagiren neutral, sind bromhaltig und erwiesen sich als bromirtes Methyloxypyridon:

$C_6H_6BrNO_2$.

Analyse:

0,152 Grm. trockne Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,141 Grm. AgBr. Br = 39,34 %.

Berechnet für $C_6H_6BrNO_2$; Br = 39,21 %.

Brom-Methyloxypyridon krystallisirt wasserfrei in kleinen, glänzenden Blättchen, ähnlich der Komenaminsäure. Es ist schwer löslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methyloxypyridon.

Wässrige, bei 127° siedende, sowie concentrirte rauchende Jodwasserstoffsäure wirken bei Temperaturen unter 210° nicht auf das Methyloxypyridon ein. Erst durch längeres Erhitzen mit überschüssiger, rauchender Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 275° fand Einwirkung statt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Jods im Dampfstrom krystallisirte aus der stark eingedampften Lösung Jodammonium aus. Die Mutterlange davon wurde stark verdünnt, mit Natronlauge destillirt, und das übergehende Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen, um Ammoniak und etwaige flüchtige Pyridinbasen zu binden. Die salzsaure Lösung dampfte ich darauf zur Trockne, nahm den Rückstand mit Wasser auf und fällte das Ammoniak mit überschüssig zugesetztem Platinchlorid aus. Das Filtrat vom abgeschiedenen Platinsalmiak gab beim Eindampfen noch Nadeln eines anderen Platinsalzes, welches, mit Natronlauge zersetzt, den äusserst charakteristischen Geruch der Pyridinbasen (Picolin?) ausgab. Da ich zu wenig Substanz erhalten hatte, konnte ich keine Analyse ausführen.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Methyloxypyridon.

Methyloxypyridon vermag bei 200° drei Moleküle Fünffach-Chlorphosphor zu zersetzen. Man erhitzt das fein ge-

pulverte, vollkommen entwässerte Methyloxypyridon mit Chlorphosphor im Verhältniss 1:5 unter Zusatz von Phosphoroxychlorid längere Zeit zunächst am Rückflusskühler. Im Verlaufe der Reaction scheidet sich eine helle, harzige Substanz aus, welche sich in dem kochenden Phosphoroxychlorid nicht löst, beim Erkalten des Retorteninhalts löst sich das Harz wieder auf. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so füllt man rasch in Glasröhren, ehe die Ausscheidung von Fünffach-Chlorphosphor beginnt, und erhitzt dann dieselben mehrere Stunden lang auf 200°. Man destillirt darauf das Phosphoroxychlorid so weit wie möglich ab, giesst den tiefdunklen, zähflüssigen Rückstand in kleinen Portionen in Eiswasser, wobei sich ein Oel abscheidet, welches sich, durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, als identisch mit dem aus der Komenaminsäure erhaltenen Hexachlorpicolin, C_6HCl_5N, erwies. Der Schmelzpunkt der Substanz, 60°, stimmte mit dem von Ost[1]) angegebenen überein. Der wässrige Auszug des abgeschiedenen Oels wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen setzten sich kleine, dunkel gefärbte Wärzchen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt, in kleinen Nadeln erhalten wurden. Da die Verbindung sich noch salzsäurehaltig erwies, wurde die Lösung derselben mit Ammoniak neutralisirt, worauf sie beim Eindampfen zu einem Krystallbrei gestand, der neben Chlorammonium das Ammonsalz der Seite 5 beschriebenen Monochlor-γ-Oxypicolinsäure enthielt. Durch Ueberführen in das charakteristisch krystallisirende, neutrale Kalksalz und Abscheiden daraus mit verdünnter Salzsäure vollständig rein gewonnen, zeigte sich die vollkommene Uebereinstimmung zwischen der Monochlor-γ-Oxypicolinsäure aus der Komenaminsäure und derjenigen aus dem Methyloxypyridon. Der Schmelzpunkt der aus dem letzteren gewonnenen Chloroxypicolinsäure liegt bei 224°, übereinstimmend mit dem früher

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 277.

(S. 5) schon angegebenen. Gesetzt, die Verbindung $C_6H_7NO_2$ sei Methyloxypyridon, so wird durch das Erhitzen derselben mit Fünffach-Chlorphosphor Salzsäure abgespalten und ein Chlorid von der Zusammensetzung $C_5H_2NCl\begin{cases}CCl_3\\Cl\end{cases}$ gebildet, welches beim Kochen mit Wasser alles extraradicale Chlor ausgiebt und in die Monochlor-γ-Oxypicolinsäure übergeht.

Durch die Untersuchung der interessanten Verbindung $C_6H_7NO_2$ ist sicher festgestellt, dass dieselbe nicht das Aldehyd einer Dihydro-Oxypyridincarbonsäure ist. Auch eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_6N.COOH$ kann sie nicht sein, da dieselbe aus der Lösung in Alkalien unverändert wieder auskrystallisirt und sich nicht ätherificiren lässt. Vielmehr ergiebt sich aus meinen Untersuchungen als wahrscheinlich, dass die Verbindung $C_6H_7NO_2$ Methyloxypyridon ist, indessen betrachte ich meine Versuche als noch nicht entscheidend. Methyloxypyridon zeigt den Charakter der übrigen Pyridonderivate, es ist, wie letztere, äusserst leicht oxydirbar, reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung und theilt die Neigung der Pyridonderivate, in Abkömmlinge des Pyridins überzugehen, denn schon mit wenig Chlorphosphor und bei verhältnissmässig niederer Temperatur entsteht Hexachlorpicolin.

Die Komenaminsäure, als Derivat des Pyridons, hat die eben angeführten Eigenschaften gleichfalls in hohem Maasse, während sich die durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor aus ihr erhaltenen Verbindungen, als Derivate des Pyridins, sehr beständig erweisen.

Obige γ-Oxypicolinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, welche direct aus der Komenaminsäure, $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ entsteht, und welche sich von der letzteren nur durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms unterscheidet, enthält Hydroxyl und Carboxyl offenbar in derselben Verbindungsweise, wie die Komenaminsäure.

Die genauen Beziehungen zwischen beiden interessanten Säuren sind durch weiteres Studium derselben festzustellen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1883.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

V.

Heuriger Nothstand in der Chemie.

Incidit in Scyllam
Qui vult vitare Charybdim.

Das heisst, in's Chemische übersetzt, wer aus der Typentheorie sich gerettet hat, und nicht vermag, sein chemisches Schiff in den von Berzelius fundamentirten, von Gay-Lussac, Liebig, Wöhler, Graham, Bunsen u. A. ausgebauten sicheren Hafen der Radikaltheorie zu lenken, geht in dem Strudel der Strukturchemie unter.

Das haben die Nachtreter von Dumas, welchen Albrecht Rau[1]) mit Recht den Vater der heutigen Strukturchemie nennt, an sich erfahren und erfahren noch alle die, welche, wie ihre Vorbilder (Dumas, Gerhardt und Kekulé), aus der wissenschaftlichen Chemie eine mechanische Disciplin zu machen trachten, und, um ihre geistige Armuth zu verdecken, schon nicht mehr anstehen, den Spiritismus zu Hülfe zu nehmen, mit diesem ihr Heil versuchen.

Am Schlimmsten hat in dieser Richtung Ad. Baeyer in München gewirthschaftet. Er hat solche chemische Ungeheuerlichkeiten in die Welt gesetzt, dass man behaupten darf, er verfüge nicht immer über die zur Beurtheilung chemischer Dinge nöthige Nüchternheit. Dies datirt von der Zeit, wo er die

[1]) Rau: Die Grundlage der modernen Chemie 1877, S. 82.

chemische Professur in München bekleidet. Das erhebende Bewusstsein, als Liebig's Nachfolger zu wirken, scheint ihm zu Kopfe gestiegen zu sein, wie seine vor sechs Jahren vor der Münchener Akademie der Wissenschaften gehaltene Rede „über die chemische Synthese" ausweist.[1])

Wer hat nicht bedenklich den Kopf geschüttelt und mitleidig Baeyer zugehört, als er vor einer Corona von berühmten Gelehrten verkündete, dass es erfahrungsmässig möglich sei, zu bestimmen, in welcher Weise die Atome in einer Verbindung mit einander vereinigt sind, dass die Chemie in diesem Punkte die schönsten Erfolge erzielt habe, und die Art der Atomverbindung auch in complicirten Molekülen mit grösster Leichtigkeit zu bestimmen verstehe, dass die Materie aus baumförmig verzweigten Atomsystemen (Molekülen), auch einer Koralle vergleichbar, bestehe. — Wer hat nicht über Baeyer's Kometentheorie gestaunt, über seine Hypothese gelacht, dass das aus unseren Sümpfen und Cloaken aufsteigende, „leicht beschwingte" Grubengas sich der Anziehungskraft der Erde entwinde, einer höheren Bestimmung zueile und im Weltenraume Kometen bilde.

Das stolze Bewusstsein, selbst zu den Erzeugern der Kometen zu gehören[2]), scheint den Wahn unfehlbarer Grösse bei ihm noch gesteigert zu haben.

Wer kein Bedenken trägt, solchen Unsinn zu reden, und wer so, wie Baeyer, gleichgültig sich darüber hinwegsetzt, wie die wissenschaftliche Welt von ihm denkt, ob sie weiss oder nicht weiss, wie weit er in seiner Bildung hinter dem wirklichen Gelehrten zurücksteht, von dem ist Alles zu erwarten, und in

---

[1]) Man vergleiche meine Bd. 18 dieses Journals, S. 432 ff. veröffentlichte Wiedergabe und Kritik derselben.

[2]) Nach Dr. Emil Ruge, welcher im Jahre 1862 im Marburger chemischen Laboratorium eine Arbeit über die Zusammensetzung der Darmgase ausführte, enthalten die Flatus nach Genuss von Leguminosen über 50 Procent von dem, angeblich Kometen erzeugenden Grubengase (Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien Bd. 44, S. 739, und Kolbe: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die von 1859 bis 1865 darin ausgeführten Untersuchungen" S. 363 ff.

der That ist nicht nur jene vor der Akademie der Wissenschaften gehaltene Rede, sondern sind alle seit jener Zeit von ihm publicirten Abhandlungen voll der unglaublichsten Dinge. Von Abhandlung zu Abhandlung hat die Unverständlichkeit derselben und der Unverstand darin zugenommen, so dass eine Steigerung kaum mehr möglich ist. Ich werde das durch kritische Beleuchtung seiner neuesten (angeblichen) Arbeit, in Wirklichkeit naturphilosophischen Phantasiespiele, darthun.

Die Gefahr, welche aus Baeyer's Misshandlung der Chemie dieser erwächst, ist natürlich nicht von Dauer, sie würde ganz gering sein, wenn die jüngere Generation von Chemikern sich nicht gewöhnt hätte, der dem Manne der Wissenschaft obliegenden Denkpflicht sich zu entäussern, und in Allem, was Baeyer ausspricht, selbst dem Unvernünftigsten, tiefen Sinn zu wittern.

Wenn ein Jeder seine Schuldigkeit thäte, und, wie es dem Gebildeten zukommt, die seiner Beurtheilung zustehenden Publicationen mit offenem unbefangenen Auge kritisch betrachtete, so würde die Verworrenheit von Baeyer's chemischen Vorstellungen allgemein schnell einleuchten; seine heutigen Bewunderer würden ihn morgen bespötteln. Die Zeit ist nicht fern, wo bessere Einsicht eingezogen sein wird, und wo Baeyer's Licht ebenso verlischt, wie jetzt Kekulé's Irrlichter dem Verlöschen nahe sind.

Möchten doch die jungen Chemiker sich endlich entschliessen, von der Gottesgabe reichlichen Gebrauch zu machen, womit wir Menschen vor den anderen Kreaturen begnadigt sind, und sich des Denkens, insbesondere des kritischen Denkens, befleissigen.

Nichts ist geeigneter, die Zerfahrenheit von Baeyer's chemischen Anschauungen, seine Unwissenheit und Ueberhebung besser darzuthun, als der Inhalt seiner in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (16. Jahrg. 1882, S. 2188 ff.) veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Indigogruppe."

Ich bitte die Chemiker, deren Denkvermögen in dem

ausgefahrenen Geleise der Strukturchemie noch nicht ganz eingerostet ist, mit offenen Augen und mit dem ernsten Vorsatz, wirklich sehen zu wollen, eben diese Abhandlung kritisch mit mir durchzugehen, und dann aufrichtig zu sagen, ob sie mit dem, was Baeyer darin vorbringt, überhaupt einen Sinn verbinden können.

Gleich die ersten sechs Zeilen bergen eine Fülle von Unverstand und leichtfertiger Behandlung des Gegenstandes. Dieselben lauten:

„Die folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unter-
„nommen, die Stellung des einen, nicht im Benzolkern
„befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen.
„Nach vielen Bemühungen ist dies endlich geglückt, und
„somit ist der Platz eines jeden Atoms im Molekül
„dieses Farbstoffs auf experimentellem Wege festgestellt."

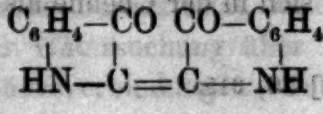
Der Werth und die Bedeutung vorstehender Worte erhellt aus folgenden Erwägungen:

1) Die Meinung, man könne die Stellung eines Atoms in einer chemischen Verbindung bestimmen, ist eine Illusion, daher eine angeblich dahin zielende Untersuchung ergebnisslos, ein thörichtes Unternehmen.

2) Aus welchen der angestellten Versuche Baeyer einen Schluss auf die Stellung des einen Wasserstoffs im Indigo gezogen hat, und was ihn zu dem Ausspruch berechtigt, nach vielen Bemühungen sei es ihm endlich geglückt, die Stellung des „einen" Wasserstoffatoms zu bestimmen, wie überhaupt sein Ideengang war, ist aus der Lektüre seiner Mittheilungen absolut nicht ersichtlich.

3) Das, was Benzolkern genannt worden ist und heute noch so heisst, enthält keinen Wasserstoff, folglich haben die Worte: „des einen, nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms" keinen Sinn.

4) Baeyer's Formel des Indigos ist (s. S. 2204 seiner Abhandlung) folgende:



Das Molekül Indigo enthält also nicht ein, nicht im sog. Benzolkern befindliches Atom Wasserstoff, sondern deren zwei.

5) Wir werden über den Platz, welchen die einzelnen Atome eines Moleküls in diesem einnehmen, mit unseren Sinnen nie etwas wahrnehmen, nie auch durch Calcül zu einer Erkenntniss davon gelangen; am wenigsten würde ein solches Ziel, wenn es überhaupt erreicht werden könnte, auf experimentellem Wege zu erreichen sein.

Und nun, meine Herren Mitleser der Baeyer'schen Abhandlung, wie urtheilen Sie mit mir darüber, nachdem sie obige fünf Punkte reiflich erwogen haben? Ich will mit meinem Urtheil vorangehen:

Ad 1, 2 und 5. — Baeyer hat durch die Behauptung, es sei ihm geglückt, den Platz eines jeden Atoms im Molekül Indigo auf experimentellem Wege festzustellen, den schon lange zweifelhaften Anspruch darauf, zu den wissenschaftlichen Chemikern gezählt zu werden, vollends verscherzt. Er ist Naturphilosoph und Spiritist.

Baeyer hält Unmögliches für möglich, von ihm selbst für effectuirt; er verblendet die auf seine Worte schwörenden Schüler und richtet dadurch viel Unheil an.

Ad 3. — Dass Baeyer den Benzolkern als eine Substanz anspricht, welche Wasserstoff enthält, ist nicht aus Unwissenheit geschehen, sondern aus Nachlässigkeit und Gedankenlosigkeit. Dieser Lapsus bekundet zugleich seine Rücksichtslosigkeit gegen das lesende Publikum, und um so deutlicher, da er einen gleichen groben Fehler kürzlich schon einmal begangen hat, und ich ihm denselben schon einmal öffentlich vorgehalten habe.[1])

Er beweist hierdurch noch die Richtigkeit des ihm wiederholt gemachten Vorwurfs, dass Worte für ihn keinen Werth haben, dass nur Formeln ihm etwas gelten.

Baeyer gerirt sich in der Chemie als unfehlbarer Papst,

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 315.

sein Wahrspruch ist: „*sic jubeo!*“ Es schmeichelt ihm, dass eine Schaar gedankenloser Jünger ihm Beifall klatscht.

Ad 4. — Dass Baeyer's Formel des Indigos und seine Angabe, derselbe enthalte nur ein dem angeblichen Benzolkern nicht angehörendes Wasserstoffatom, mit einander im Widerspruch stehen, zeugt abermals von seiner Nachlässigkeit und von Rücksichtslosigkeit gegen seine Leser, welche ich, da auch ich zu seinen, wenn nicht fleissigen, so doch aufmerksamen Lesern gehöre, nicht gewillt bin, ohne Vorhalt und Protest mir gefallen zu lassen.

Ad 5 (zum weiteren Male). — Es giebt ein einfaches Mittel, Baeyer mit seiner Behauptung, er habe von jedem elementaren Atome den Platz festgestellt, welchen es im Molekül „Indigo“ einnimmt, in die Klemme zu bringen. Richten Sie, meine Herren Mitleser, an ihn die bestimmte Frage, welchen Platz nehmen die zwei Stickstoff-, welchen die verschiedenen Kohlenstoffatome im Molekül Indigo ein, und verlangen Sie, dass er Ihnen mit deutlichen Worten darauf Antwort giebt, oder lassen Sie sich von ihm wenigstens darüber mit Worten unterrichten, welchen Platz im Molekül Chlornatrium das Atom Chlor und das Atom Natrium einnehmen, ob das Chlor vorn oder hinten, rechts oder links, über oder unter dem Atom Natrium steht, falls ihm drei Dimensionen genügen.

Natürlich werden Sie keine Antwort erhalten, und Baeyer wird, wenn Sie auf ihn eindringen und auf Ertheilung einer verständigen Antwort energisch bestehen, schliesslich zugeben müssen, dass seine Behauptung, er habe den Platz der constituirenden elementaren Atome im Molekül Indigo festgestellt, auf Schwindel hinausläuft.

Welche Achtung soll man da vor der wissenschaftlichen Bedeutung und Leistungsfähigkeit Baeyer's bekommen, welcher wohl versteht, Hunderte von neuen Verbindungen durch Experimentiren zu gewinnen, aber nicht vermag, den wissenschaftlichen Zusammenhang der Thatsachen aufzufinden. Das schöne chemische Baumaterial, welches Baeyer durch Schürfen bei seiner Untersuchung über Mellithsäure, Harnsäure, die Phtalsäureverbindungen, Indigo etc. zu Tage

gefördert hat, ist bis auf den heutigen Tag Baumaterial geblieben. Damit einen soliden Bau aufzuführen, so wie Liebig und Wöhler durch ihre Untersuchung der Benzoylverbindungen, Bunsen durch seine Arbeit über Kakodyl und dessen Verbindungen und Hofmann durch Erforschung des Zusammenhangs der organischen Ammoniake mit dem unorganischen Ammoniak gethan haben, hat Baeyer nie vermocht. Dazu fehlt es ihm an der nöthigen chemischen Bildung, an Verständniss für die wissenschaftlichen Aufgaben der Chemie. Er will zwar die Plätze genau kennen, welche die elementaren Bestandtheile des Indigos im Molekül desselben einnehmen, hat aber von dessen chemischen Constitution nach mehr als zehnjähriger Untersuchung dieses Körpers bis heute noch keine Ahnung, wird deren Constitution selbst auch niemals auffinden. Er wird abwarten, bis es, wie er unlängst vom Isatin sagte, nicht mehr an Analogiefällen fehlt, d. h. bis Andere dieses Problem an seiner Statt gelöst haben werden.

Baeyer wird vielfach bewundert und als Chemiker hochgehoben, weil er Methoden aufgefunden hat, Indigo künstlich darzustellen. So sehr ich die Beharrlichkeit und Ausdauer anerkenne, womit er sein Ziel durch unendlich viele Versuche auf's Gerathewohl verfolgt hat, so wird dieses Verdienst in den Augen der Chemiker, welche mehr leisten, als viele Experimentchen zu machen, ganz und gar verdunkelt durch die Erfahrung, dass Baeyer durch mehr als zehnjähriges Experimentiren der Lösung seiner eigentlichen wissenschaftlichen Aufgabe bis heute noch um kein Haar breit näher gekommen ist, dass er, um sein chemisches Unvermögen zu verdecken, zum Spiritismus greift und seinen Schülern vorspiegelt, er vermöge die räumliche Stellung der Atome in dem Molekül einer Verbindung zu erkennen. Er konnte sich kein schlimmeres testimonium paupertatis ausstellen, sein Ansehen als Chemiker nicht mehr schädigen, als durch seine Versuche über Indigo und durch den endlichen schmählichen Ausgang derselben, nämlich durch das Vorgeben, erkannt zu haben, welche Plätze die Atome im chemischen Molekül einnehmen.

Die ganze Abhandlung von Ad. Baeyer, Satz für Satz kritisch durchzugehen, ist kaum möglich, lohnt sich auch nicht der Mühe, denn sie enthält des Unverständlichen, nicht einmal zu Errathenden und des Widersinnigen zu viel. Ich beschränke mich darauf, zunächst einige Stellen herauszuheben, und deren Sinn und Haltbarkeit zu beleuchten. — Der, jenen ersten sechs Zeilen folgende Absatz lautet so:

„Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasser-
„stoffatom an Stickstoff gebunden, und ist also ein Imid-
„körper."

Was ist ein „Imidkörper", Herr Baeyer? Sie sind uns eine Interpretation davon schuldig. — Ist Ihre Meinung etwa die, der Indigo enthält seinen Stickstoff als Imid, und alle Körper, welche Imid besitzen, sind Imidkörper?[1]) — Und wenn, was ist damit gewonnen? Wenn Sie das Taurin und das Asparagin Amidkörper nennen, weil ersteres ein Atom, letzteres zwei Atome Amid enthält, erfahren wir damit etwas über die Constitution derselben? — So gut, wie gar nichts. Imidkörper ist ein inhaltloses Wort.

Etwas anderes wäre es gewesen, wenn Baeyer uns gesagt hätte, welche Functionen das Imid, oder richtiger die beiden Imide im Molekül Indigo haben, ob sie, etwa wie in der Diglycolamidsäure, die Copula sind von je zwei zweiwerthigen Radikalen, oder ob sie als Substitute für je zwei Atome Wasserstoff fungiren etc.

Das vermag natürlich Baeyer nicht; denn solche Fragen gehören zu den Problemen der wissenschaftlichen Chemie, von deren Lösung er überhaupt keinen Begriff hat. Dies geht schon daraus hervor, dass Baeyer einfach decretirt, der Indigo enthält Imid, oder, wie er sagt, ist ein Imidkörper, ohne einen Beweis dafür beigebracht, ohne einen entscheidenden Versuch zu diesem Zwecke angestellt zu haben.

Wenn ich sage, der Indigo enthält seine zwei Stickstoffatome nicht als Imid — und das ist in der That meine

[1]) Ist das Dimethylamin auch ein Imidkörper?

Meinung — so bin ich dazu gerade so berechtigt, wie Baeyer zu seiner Behauptung.

Baeyer fährt S. 2188 fort:

„Er (der Indigo) verdankt seine optischen Eigen-„schaften einer eigenthümlichen Atomgruppe — dem „Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich „farblosen Gruppen rothe Körper erzeugt ...“

Rothe Körper, wenigstens Roth von gewissen Nüancen werden als Farbstoffe geschätzt. Weshalb nimmt Herr Baeyer nicht ein Patent auf seinen rothen Farbstoff, welcher durch Vereinigung von an und für sich farblosen Gruppen[1]), vielleicht Kochsalz, Salpeter, Glaubersalz, Borsäure und anderen farblosen, billigen Substanzen mit einer eigenthümlichen unbekannten Atomgruppe, die er Indogen zu nennen beliebt, entstehen soll.

Schade, dass Baeyer nicht Professor für chemische Optik ist! Seine Kometentheorie würde durch seine Farbentheorieen weit in den Schatten gestellt werden.

Baeyer kommt am Schlusse seiner Abhandlung, S. 2204, noch einmal auf Indogen und Indogenide zurück; er äussert da Folgendes:

„Man kann hiernach den Indigo als eine Doppel-„verbindung der zweiwerthigen Gruppe: C_8H_5NO = „$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ HN-\!\!-C= \end{array}$ betrachten, die ich deshalb Indogen „nennen will, während der Name „Indogenide“ solche „Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweiwerthige „Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem „(unglaublich! H. K.) Molekül enthalten. Zur Erklärung „der optischen Eigenschaften des Indigos genügt diese „Annahme vollständig, da (Logik! H. K.) alle Indogenide, „den Azofarbstoffen ähnlich, gelb bis blauroth gefärbt „sind, und einige von ihnen blaue Salze liefern, deren

[1]) „Gruppe“ ist bekanntlich eins jener beliebten structurchemischen Worte, worunter man sich Alles und Nichts denken kann.

„Lösungen das blaue Spectrum zeigen. Man braucht also „nur die Hypothese zu machen“ (zu welchem Zwecke? H. K.) „dass durch die Verbindung der Indigogruppe mit sich „selbst ihre Wirkung auf das Licht so gesteigert wird, „wie wir es am Indigo beobachten.“

Baeyer's Indogen ist doch einer der wunderbarsten Körper, die es giebt (oder eigentlich nicht giebt).

Mit an und für sich farblosen Gruppen erzeugt es rothe Körper (S. 2188); als Substitut von einem Atom Sauerstoff in irgend einem Molekül — also auch wohl in Bleioxyd, in der Salpetersäure, im Wasser — giebt es gelbe bis blaurothe Farben; durch Verbindung mit sich selbst liefert es Indigo, oder, wie der Optiker Baeyer sagt, wird die Wirkung auf das Licht so gesteigert, wie wir es am Indigo beobachten (!?).

Es geht doch Nichts über Klarheit des Denkens und verständliche Wiedergabe des vorgeblich Gedachten. Aber weder das Eine noch das Andere ist bei Baeyer zu finden.

Derselbe sagt auf S. 2188 weiter:

„Der Farbstoff (Indigo) selbst besteht endlich aus „einer Verbindung zweier Indogengruppen. Diese Er- „kenntniss ist durch das eingehende Studium des Isatins „und des Indoxyls gewonnen, wobei es sich herausgestellt „hat, dass dieselben sich erst in isomere Verbindungen „umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen „Indigogruppe übergehen.“ [1])

Nichts der Art hat sich bei dem, wie Baeyer meint, eingehenden, in Wirklichkeit höchst oberflächlichen Studium [2])

---

[1]) Das sind Producte Baeyer'scher Phantasie, sind Fictionen. Was mag derselbe unter „Indigogruppe“ verstehen? und was unter „Glieder der eigentlichen Indigogruppe“? — Im Trüben ist gut Fischen, und im Dunkeln ist gut Munkeln, deshalb vertuschen die Strukturchemiker den Mangel an Gedanken so gern durch den Gebrauch möglichst unklarer Worte.

[2]) Baeyer hat noch nie eine eingehende, den Gegenstand einigermaassen erschöpfende Untersuchung gemacht, sich immer nur an der

des Isatins und des Indoxyls herausgestellt. Was Baeyer gefunden, erkannt haben will, sind Alles Einbildungen, Hirngespinste, luftige Hypothesen, dazu angethan, ihm das Ansehen eines tief blickenden Forschers zu geben.

Wer sich auf dem richtigen Wege der Forschung befindet, um die Höhe der Wissenschaft zu erklimmen, gewinnt, je höher er steigt, immer freieren Blick über das Feld, welches er durchwandert, und lernt mit geistigem Auge auch solche Dinge erkennen und deren Vorhandensein voraussagen, die er und Andere zuvor noch nicht gesehen haben; er lernt prognosticiren.

Baeyer hat noch nie etwas prognosticirt, was nicht auch ein chemisches Kind voraussieht; er giebt das nicht zu, aber er empfindet es, und das verursacht ihm ein unbehagliches Gefühl; er möchte auch gern Prognosen machen. — Um sich das Ansehen zu geben, als könne er das, prognosticirt, d. h. erfindet er isomerische Glieder der eigentlichen Indigogruppe, für deren Vorhandensein keine Thatsache spricht, wennschon Baeyer das behauptet; er verkündet, dass diese nur in Verbindungen bekannt seien, im freien Zustande von selbst in die ursprüngliche Form zurückgehen, lehrt ferner S. 2189, dass ihre Unbeständigkeit auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome[1]) zurückzuführen sei, da eine Ersetzung derselben durch andere[2]) Gruppen Stabilität hervorrufe.

Oberfläche der Erscheinungen gehalten, immer nur geschürft; er kann das auch nicht, weil er keine chemische Gedanken hat.

[1]) „Beweglichkeit der Wasserstoffatome!" — Was heisst das? Wo und wann sind die Wasserstoffatome beweglich?

[2]) Ist das Atom Wasserstoff eine Atomgruppe? — Und ist es wahr, dass Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Gruppen (d. h. durch andere einfache oder zusammengesetzte Radikale) Stabilität hervorruft? worauf fusst dieses Gesetz? — Baeyer hat ein kurzes Gedächtniss. Er hat vergessen, dass das beständige (nach ihm Kometen erzeugende) Methan zu einem sehr unbeständigen Körper wird, dem Knallquecksilber, wenn die vier Wasserstoffatome desselben durch Quecksilber, Cyan und Nitryl ersetzt werden, dass das beständige Ammoniak durch Austausch seiner Wasserstoffatome gegen Chlor einer der unbeständigsten, explosivsten Körper wird, die wir kennen.

Ebenso haltlos, jeder Begründung entbehrend, nur Baeyer's Einbildungen entsprungen, ist seine Fiction von den stabilen und labilen Formen (S. 2189) des Isatins und Pseudoisatins, des Indoxyls und Pseudoindoxyls etc., worüber er sich weiter mit folgenden Worten ausspricht, die in gewohnter Weise an Klarheit Vieles, ja Alles zu wünschen übrig lassen:

„Zur Stabilmachung des Pseudoisatins genügt eine „einwerthige Gruppe, zu der des Pseudoindoxyls ist eine „zweiwerthige [1]) erforderlich, weil sonst eine Rückbildung „stattfinden kann." *Dixi!!*

Baeyer's Abhandlung weiter halbwegs eingehend zu kritisiren, wäre Zeitverschwendung. Ich beschränke mich zunächst auf Wiedergabe einiger besonders gravirenden Stellen.

S. 2191 begleitet Baeyer die Ueberschrift: „Pseudoisatin-α-oxim in einer Note mit der erläuternden Bemerkung:

„Die Bezeichnung α-oxim bezieht sich auf das erste „Kohlenstoffatom vom Stickstoff aus gerechnet."

Es ist doch arg, dem Leser zuzumuthen, dass er das verstehe.

S. 2192 ist zu lesen: Pseudoisatin-α-äthyloxim.

„Wäre ferner das Pseudoisatoxim ein Nitrosoindoxyl

„von der Formel: $\begin{matrix} C_6H_4{-}COH \\ | \quad\quad \| \\ HN{-}CNO \end{matrix}$, so müsste das Aethyl

„am Sauerstoff des Hydroxyls sitzen ..."

Und das wagt Baeyer seinen Lesern zu bieten! Hat

Quousque tandem, Baeyere, abutere patientia nostra? Wann endlich werden Sie lernen, erst zu überlegen und dann zu schreiben? Wann endlich hören Sie auf, Ihre Leser durch die arge Zumuthung zu beleidigen, dass sie den sachlich und formell ungeniessbaren Inhalt Ihres Geschreibsels errathen?

[1]) Wo thut man denn die ein- resp. zweiwerthige Gruppe hin? — Dieser Satz ist so unverständlich, dass ich den Sinn desselben nicht einmal zu errathen vermag.

Baeyer mit seinem sechsten Sinne erkannt, dass das Aethyl nicht am Sauerstoff sitzt, so wird er uns vielleicht davon Nachricht geben können, worauf es sitzt!

S. 2194: „Das Acetylisatin, dem nach der neuen Nomenclatur der Name: Acetylpseudoisatin zukommt."

Es hat Baeyer beliebt, einer Verbindung einen anderen Namen zu geben als zuvor; das nennt er eine neue Nomenclatur; er ist der Einzige, der dieses Wort gebraucht!

S. 2198 steht:

„Das Indogenid enthält hiernach ein ketonartiges „Carbonyl, welches der Reduction zugänglich sein muss."

Ketonartiges Carbonyl!! — Bitte, Herr Baeyer, wollen Sie mich einem ketonartigen Carbonyl vorstellen? Nachher werde ich vielleicht im Stande sein, Sie mit einem taurinartigen Sulfon, oder mit einem anilinartigen Stickstoff bekannt zu machen.

S. 2201 spricht Baeyer von dem „Indigogebiete" und von den auf demselben gemachten Erfahrungen. — Erfahrungen auf dem Indigogebiete machen die, welche in den Gebieten Asiens, wo die Indigpflanze wächst, aus dieser Indigo gewinnen.

S. 2202. — Zu den vielen neuen Worten, womit Baeyer das chemische Lexikon bereichert hat, und immer noch fortfährt, zu bereichern, gehört das Wort: „Indigochemie", welches sich der in München erfundenen „aromatischen Chemie" würdig anreiht. — Es soll mich nicht wundern, wenn Baeyer demnächst akademische Vorlesungen ankündigt über Indigochemie, über Alizarinchemie, Honigsteinchemie, Phtalchemie etc.

Baeyer schliesst seine Abhandlung mit folgenden classischen Sätzen:

1) „Der Indigo enthält die Imidogruppe." — Die? welche denn? Sie enthält deren aber zwei (vergl. S. 25), wenn anders Baeyer unter Imidogruppe dasselbe versteht, was man sonst Imid nennt.

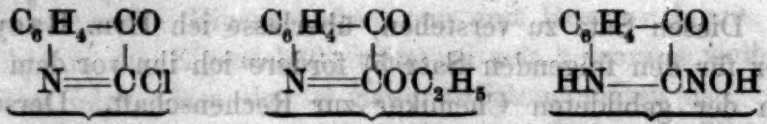
2) „Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus den Diphenyldiacetylen in folgender Weise geordnet:

$$C_6H_5—C—C—C—C—C_6H_5.“$$

Haben Sie, Herr Baeyer, das mit Ihren leiblichen oder spiritistischen Augen gesehen? Ich, der ich nur über fünf Sinne gebiete, erkläre das, was Sie hier sub 2) vorbringen, für blühenden Unsinn. Ebenso das, was Sie sub 3) sagen, nämlich den Satz:

„Er (der Indigo) entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.“

Dieser Satz zeugt auf's Neue von der Frivolität, womit Baeyer die ernstesten und gewichtigsten chemischen Fragen obenhin behandelt. Er stellt auf der voraufgehenden Seite die Formeln der drei, Indigo liefernden Körper neben einander, nämlich:



Isatinchlorid — Aethylisatin — Pseudoisatin-α-oxim

Von diesen drei Verbindungen sagt Baeyer aus, dass darin das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom mit Sauerstoff beladen sei.

Wie ist das zu verstehen? Natürlich gar nicht! Warum soll das, was Baeyer sagt, überhaupt zu verstehen sein! Den Anspruch macht er schon lange nicht mehr. — Keine der drei Verbindungen enthält Benzol, sondern, wie die drei Formeln derselben ausweisen, das zweiwerthige Phenylen: C_6H_4, und doch soll darin mit Sauerstoff beladener Kohlenstoff dem Benzol nahe stehen! — Was sagen Sie dazu, meine Herren Mitleser?

Weiter, welchen Sinn verbinden Sie mit: „Das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom“? — Haben Sie, Herr Baeyer, das Kohlenstoffatom, welches dem noch dazu da gar nicht vorhandenen Benzol zunächst stehen soll, vielleicht gar mit Marke und Platznummer ver-

sehen? Bedenken Sie, dass es ausser den nicht denkenden Chemikern, welche in gutmüthiger Beschränktheit sich von Ihnen düpiren lassen, auch eine mehr und mehr zunehmende Anzahl solcher Chemiker giebt, welche gegen die Scherze, welche Sie da zum Besten geben, protestiren.

Haben Sie, meine Herren Mitleser, schon ein mit Sauerstoff belastetes Kohlenstoffatom gesehen? Möchte es Baeyer gefallen, uns mit einem solchen bekannt zu machen, und uns zu lehren, wie ein solches aussieht, was er überhaupt damit will.

Wenn ich richtig rathe, dass nämlich Baeyer unter mit Sauerstoff beladenem Kohlenstoff das Kohlenoxyd versteht, so darf man wohl folgern, dass er den Kohlenstoff in der Kohlensäure für mit Sauerstoff überladen erachtet.

4) „Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Ver-
„wandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des
„Aethylpseudoisatins unzweifelhaft."

Diesen Satz zu verstehen, überlasse ich Hrn. Baeyer, aber für den folgenden Satz 5) fordere ich ihn vor dem Forum der gebildeten Chemiker zur Rechenschaft. Derselbe lautet:

5) „Letzteres" — wohl das Aethylpseudoisatin —
„entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms
„eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoffatom des
„Pseudoisatins."

Wer von Ihnen, meine Herren Mitleser, kennt ein α- und wer ein β-Kohlenstoffatom, wer hat überhaupt schon einmal davon gehört, wie sieht es aus, welche Eigenschaften hat es, wo kommt es vor, welche Eigenschaften haben seine Verbindungen, wie ist sein chemisches Verhalten? — Wie gern hätte ich das Alles vor Bearbeitung der zweiten Auflage meines kurzen Lehrbuchs der anorganischen Chemie gewusst, welches nun lückenhaft bleibt. Ich würde die Entdeckung von zweierlei Kohlenstoffatomen für eine der interessantesten und wichtigsten Bereicherungen unserer Wissenschaft erachten, wenn dieselbe auf thatsächlichem Boden, und nicht auf dem Baeyer'scher Naturphilosophie gewachsen wäre. Wenn

auch die anderen Chemiker es sich gefallen lassen, dass Baeyer solchen, die Wissenschaft und die Leser höhnenden Unsinn schreibt, so nehme ich wenigstens solche Beleidigung nicht ruhig hin. — Weiter ist sub 5) zu lesen:

„Der Indigo muss deshalb das α-Indogenid des Pseudo-
„isatins sein, wenn auch die directe Darstellung desselben
„aus Indoxyl und Isatin oder Aethylpseudoisatin wegen
„der Trägkeit des in letzterem enthaltenen α-Sauerstoff-
„atoms nicht ausführbar ist."

Für seine Behauptung bezüglich der Zusammensetzung und Entstehung des Indigos behält Baeyer die Verantwortlichkeit; es wäre schade um's Papier, darüber Worte zu machen; nur zwei Punkte kann ich nicht mit Stillschweigen übergehen. Wir lernen nämlich aus letzterem Satze wenigstens eine Eigenschaft des α-Sauerstoffatoms kennen, nämlich die Trägheit desselben. In künftigen Lehrbüchern der anorganischen Chemie wird man lesen: „Der α-Sauerstoff, dessen andere Eigenschaften nur erst Baeyer kennt, hat nach ihm die Eigenschaft, träge zu sein," woraus vielleicht weiter folgt, dass das β-Sauerstoffatom fleissig ist. Der Sauerstoff, welcher sich energisch und leidenschaftlich mit Wasserstoff zu Wasser verbindet, ist demnach gewiss der β-Sauerstoff.

Dem Strukturchemiker ist es Bedürfniss, Alles zu erklären, und wenn das nicht gleich gehen will, so begiebt er sich an's Erfinden von Hypothesen. So erfindet hier Baeyer eine neue Eigenschaft des Sauerstoffs, seine Trägheit, wie er den Mangel an Stabilität etlicher, von ihm gleichfalls erfundener anderer Verbindungen mit der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms entschuldigt (s. S. 2189).

Der Schluss des § 5 ist schon oben (S. 30 ff.) behandelt.

Ich habe diesen kritisch-chemischen Gang: „Heuriger Nothstand in der Chemie" überschrieben. Wer bislang gezweifelt hat, dass ein solcher besteht, den aufzuklären, ist Nichts geeigneter, als die eben kritisirte Abhandlung von

Baeyer, welche zugleich beredtes Zeugniss ablegt von der hochgradigen Verworrenheit der chemischen Begriffe bei den modernen, spiritistischen Structurchemikern, an deren Spitze jetzt Baeyer steht.

Man wird mir vorwerfen und hat mir vorgehalten, meine scharfe Beurtheilung und die derben Abfertigungen Baeyer's, meine heftigen Angriffe gegen ihn und sein den gesunden Menschenverstand oft in's Gesicht schlagendes Geschreibsel, seien unparlamentarisch und uncollegialisch. Ich gebe das zu; aber man beachte auch die Kehrseite; auf dieser steht geschrieben: „Der Naturphilosoph Baeyer hat seit Jahren durch die leichtfertige Behandlung seiner chemischen Vorwürfe die Geduld der Leser erschöpft; er hat das chemische Publikum, obenan seine chemischen Collegen, durch die Zumuthung, die ungeniessbarsten Sachen schmackhaft zu finden, unausgesetzt beleidigt."

Ein Mann, der so rücksichtslos, wie Baeyer, vorgeht, hat den Anspruch auf rücksichtsvolle Behandlung in gut parlamentarischer Form verscherzt, und sich selbst die Schuld zuzuschreiben, wenn Fraktur mit ihm gesprochen wird, bis er zur Besinnung kommt. Bis dahin wird er an mir einen unermüdlichen Gegner finden.

Ich werde nicht nachlassen, seine Versündigungen an unserer Wissenschaft aufzudecken, und grell zu beleuchten, und ich hoffe, dass es mir gelingen wird, den heurigen Nothstand, welchen nächst Kekulé hauptsächlich Baeyer verschuldet hat, zu beseitigen, damit zugleich auch die Naturphilosophie unseligen Andenkens und den Spiritismus aus der Chemie zu verbannen.

Leipzig, 3. Januar 1884.

Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrome als eine neue Methode zur Untersuchung der Gemengtheile des Erdöls;

vorläufige Notiz

von

Faustin Rasiński.

Dass sich die höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Erdöls beim Ueberhitzen ihrer Dämpfe zersetzen, ist eine bekannte Thatsache. Zwar fehlen in diesem Gebiete ausführliche Untersuchungen darüber, doch sind einzelne Versuche ausgeführt worden, — es sei an die von Letny[1]), Lisenko[2]) und Liebermann und Burg[3]) erinnert — welche uns beweisen, dass durch Ueberhitzen der Kohlenwasserstoffdämpfe ihre chemische Natur verändert wird. Dieser Umstand ist daran Schuld gewesen, dass sich die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen über das Erdöl nur auf seine, bei niedriger Temperatur siedenden Bestandtheile beschränkt haben, und dass man bei diesen die vermuthliche Bedingung anzunehmen genöthigt ist, dass diese Kohlenwasserstoffe beim Destilliren keine Zersetzung erleiden.

Um diesen Uebelstand, wenn nicht gänzlich zu vermeiden, so doch sicherlich abzuschwächen, schlägt Prof. Mendeleew, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen worden ist, vor, das Erdöl im Wasserdampfstrome zu fractioniren.

Die Eigenschaft der Erdölkohlenwasserstoffe mit Wasserdampf zu destilliren, wurde schon früher von einigen Chemikern betont, wie auch der Umstand, dass das Verhältniss zwischen den Quantitäten des Oels und des zum Ueberdestilliren angewandten Wasserdampfes sich mit dem spec. Gewichte des ersteren ändert.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1210.
[2]) Das. 1878, S. 341.
[3]) Das. 1878, S. 723.

Der Apparat, in welchem ich diese Fractionirung ausgeführt habe, ist sehr einfach. Den Wasserdampf, welcher in einem kleineren mit Gas, oder in einem grösseren mit Holz geheizten Kessel entwickelt wird, führt man auf den Boden des von Aussen nicht erwärmten Destillirkolbens ein. Das Gemisch von Wasser- und Kohlenwasserstoffdämpfen wird in zweierlei Weise dephlegmirt: durch Abkühlung in Röhren (von nicht selten 1 M. Höhe) und durch Waschen im Mendeleew'schen[1]) Dephlegmationskolben. Die Zahl der letzten schwankte zwischen 1—3, ihr Inhalt betrug bei einigen Apparaten 10 Liter. In jedem Kolben sammelt sich eine Schicht von Oel und Wasser, durch die aus dem vorigen Kolben durchgegangenen Dämpfe werden sie bei genügender Temperatur erhalten, damit aus ihnen ein neues, mehr homogenes Gemisch von Dämpfen mitgerissen werde. Die Dephlegmationskolben werden von Aussen nicht erhitzt; durch Umhüllung der Kolben mit einer Schicht von erwärmter Luft verliert man — meines Erachtens — grösstentheils den Vortheil, welcher durch Einrichtung solcher Kolben gewonnen wird. Nach einiger Zeit sind die Kolben gefüllt; man unterbricht die Wasserdampfzufuhr und bringt ihren Inhalt in den Destillationskolben zurück. Um den mit dieser Operation verbundenen Zeitverlust möglichst zu vermeiden, habe ich — wo es die Menge der zu destillirbaren Portionen zuliess — grössere Dephlegmationskolben angewendet. Eine continuirliche Fractionirung würde, wenn sie hier möglich wäre, das beste Mittel sein; aber durch Einführung eines weiter beschriebenen Princips des Nachgiessens ist die Destillation nahezu eine continuirliche. Die Grösse der Dephlegmationskolben und die Nothwendigkeit des Zurückführens ihres Inhalts wird durch den Umstand bedingt, dass die Dephlegmation durch Waschen um so vollkommener wird, je geringer die Differenz der spec. Gewichte der in den nach einander folgenden Dephlegmationskolben gesammelten Oelschichten ist.

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. Protocoll 1883, S. 189. Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 1225.

Das aus dem letzten Dephlegmationskolben austretende Dampfgemisch wird nach der Abkühlung in Quantitäten von 65—70 Ccm. gesammelt; für jede solche Fraction wird ihr spec. Gewicht und das Volum- oder Gewichtsverhältniss des Wassers und des Oels bestimmt. Die so erhaltenen Zahlen dienen als Coordinaten für die Curven, in welchen die Resultate jeder Destillation dargestellt werden können.

Das Volumverhältniss wird bei jeder folgenden Destillation für dasselbe spec. Gewicht immer geringer, bis man zu einer gewissen Grenze gelangt ist, wo es eine Zeit lang keine merkliche Veränderungen mehr erleidet. Auf diese Weise werden die Curven immer nach derselben Seite abgelenkt. Bis zu den von Mendeleew beobachteten Krümmungen bin ich noch nicht gelangt (achte Destillation). Diese Ablenkung von Curven ist völlig analog den Erscheinungen welche man bei der gewöhnlichen Destillation bemerkt.

Das Volumverhältniss nimmt bei demselben spec. Gewichte zuerst rasch ab, dann sinkt es langsamer, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist[1]):

	0,7700	0,7800	0,7900	0,8000	0,8100	0,8200	0,8300	0,8400	0,8500	0,8550
1	—	—	—	135	215	330	570	1100	2500	
2	—	37	56	90	140	212	420	960	1850	3300
3	30	36	54	84	127	208	343	825	1625	
4	27	35	52	78	118	184	335			
5	24	34	56	70	114	172	321			
6	22	34	48	69	105	169				
7	22	33	47	69	105	169				

Das spec. Gewicht ist bei der Temperatur 15° bestimmt worden, wobei das Verhältniss $\frac{d\triangle}{dt}$ — der Einfachheit wegen — zu 0,00075 angenommen worden ist.[2])

[1]) Diese Zahlen besagen, dass zum Ueberdestilliren von 100 Ccm. des Oels eine Menge des Dampfes von 22, 2500 oder 5400 Ccm. Wasser nöthig ist.

[2]) Mendeleew, Ann. Chem. Pharm. 114, 165.

Bei dieser Arbeit bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass der Schwerpunkt der fractionirten Destillation in der Art und Weise liegt, wie man die nach einander folgenden Portionen zusammengiesst. Die Unrichtigkeit der zuerst von mir geübten Methode, dass ich nämlich die folgende Portion erst dann nachgegossen habe, wenn die vorige schon grösstentheils abdestillirt war, habe ich erst nach längerem Arbeiten bemerkt. Bei einigen Versuchen habe ich mich überzeugt, dass man durch unrichtiges Nachgiessen der Portionen fast Alles verlieren kann, was durch eine fractionirte Destillation zu gewinnen ist. Die bisher angewandte Methode führt zu etwaiger Reinigung der Destillate durch Vermischung derselben etc.

Weit einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die folgenden Portionen schon dann nachgiesst, wenn die vorige erst zu dem Punkte abdestillirt worden ist, wo die folgende zu sieden anfängt.[1]) Das systematische Vermischen der Kohlenwasserstoffe, welches ihre Isolirung kaum zu beschleunigen im Stande ist, wird hier vermieden. Die nach einander gesammelten Fractionen sind immer specifisch schwerer; die erste Fraction jeder Portion ist schwerer, als die letzte der vorigen.

Da ich für einige Zeit das Untersuchungsgebiet verändert habe, so möchte ich mir das Recht zur weiteren Bearbeitung dieser Methode vorbehalten. Das Rohprodukt, welches als Material zu dieser Arbeit diente, ist das in Russland Astralin genannte, aus dem bakischen Erdöl stammende Oel (spec. Gew. 0,831), von welchem ich Kohlenwasserstoffe vom spec. Gewichte 0,770 bis 0,860 in die Destillation eingeführt habe.

Petersburg, Mendeleew's Laboratorium,
November 1883.

---

[1]) Das hier besprochene Princip ist nur eine Verallgemeinerung eines Mendeleew'schen Gedankens, den er in seinem Laboratorium mit befriedigendem Erfolge ausgeführt hat.

Zur Abwehr;

von

F. Salomon.

Die Bemerkungen, welche Herr Musculus[1]) sich veranlasst sieht, über meine, vor einiger Zeit[2]) veröffentlichte Arbeit zu machen, verlangen eine Erwiederung.

Es kann mir höchst gleichgültig sein, ob Musculus der Ansicht ist, dass ich thatsächlich Neues gegen seine Spaltungstheorie nicht bringe; soviel wird Jeder, welcher Lust hat, sich die Abhandlung näher anzusehen, erkennen können, dass ich in logischer und consequenter Weise versucht habe, die Frage nach dem Verlauf der Umwandlung der Stärke durch verdünnte Säuren zu lösen, und dass ich hierbei in Betreff der angewandten Hülfsmittel etwas besser berathen war, als Musculus seiner Zeit, als er seine berühmte Spaltungstheorie aufstellte.

Die sicheren Methoden zur Bestimmung des Stärkezuckers von Soxhlet u. Allihn datiren erst aus den letzten Jahren, und bei der bekannten Unzuverlässigkeit der Fehling'schen Probe war es doch wohl angezeigt, nochmals mit den schärferen analytischen Hilfsmitteln der Neuzeit die bestehenden Hypothesen auf ihren reellen Werth zu prüfen.

Musculus irrt sich auch sehr, wenn er mir unterschiebt, ich beabsichtige lediglich gegen seine Theorie vorzugehen; im Gegentheile war ich lange Zeit vergeblich bemüht, die von mir gefundenen Ergebnisse in den Rahmen seiner Theorie hineinzuzwängen, und erst durch die stets bei allen Versuchen wiederkehrend gefundene, regelmässig fortschreitende Steigerung des Zuckergehaltes und Abnahme des optischen Drehungsvermögens musste ich mich entschliessen, diese Bemühungen aufzugeben.

Wenn Musculus sich ferner bemüssigt sieht, mir eine sehr oberflächliche Kenntniss der Literatur vorzuwerfen, so

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 496.

[2]) Dies. Journ. [2] 28, 84.

will ich ihm gern einräumen, dass ich die 120 und mehr Abhandlungen, welche über den vorliegenden Gegenstand existiren, nicht gelesen habe, weil sie zum Theil für mich gar nicht zu beschaffen waren. Andererseits hatten die meisten älteren Arbeiten sehr geringen Werth für mich, da sie doch mit unzureichenden Methoden ausgeführt sind; ich sah mich in Folge dessen genöthigt, hauptsächlich die wichtigen, in der neueren Zeit erschienenen Arbeiten zu Rathe zu ziehen und mir soviel als möglich durch eigene Versuche Sicherheit zu verschaffen.

Betonen muss ich auch nochmals, dass ich meine Untersuchung nicht in der Weise zu Ende bringen konnte, wie ich es gewünscht habe, da der plötzliche Wechsel meiner Lebensstellung mich daran verhinderte, und nur der Wunsch, das seit Jahren angehäufte Material nicht nutzlos verkommen zu lassen, trieb mich zur Veröffentlichung desselben. Da die Veröffentlichung hier von Essen aus erfolgen musste, so war die Beschaffung der Literatur zur nochmaligen Durchmusterung einfach unmöglich.

Die zahlreichen Irrthümer, welche Musculus wähnt mir nachweisen zu können, sind wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass er den leitenden Faden meiner Arbeit nicht gefunden hat.

So war z. B. für mich die Frage, ob die lösliche Stärke in concentrirten Lösungen alkalische Kupferlösung reducirt, fast ohne Interesse, da es sich lediglich darum handelte, zu wissen, ob bis zu 1 Proc. lösliche Stärke enthaltende Lösungen unter den bei Allihn's Methode (welche ich zuletzt allein angewendet habe) herrschenden Bedingungen reducirt wurde oder nicht!

Auch dass es nicht mehrere verschiedene Dextrine giebt, fällt mir gar nicht ein zu behaupten; ich habe eben nur eines mit Hülfe verdünnter Säure (nicht mit Diastase!) erhalten können und deshalb auch nur dieses bei meinen Berechnungen zu Grunde gelegt.

Mit Diastase habe ich gar nicht gearbeitet und ich möchte doch bezweifeln, ob Musculus das Recht hat, ohne

Weiteres die Reactionen der Diastase und der verdünnten Säuren zu identificiren, wie er es offenbar thut.

Hierdurch schon erklärt sich ein grosser Theil der von Musculus betonten Irrthümer. Was die Reindarstellung der Maltose aus Stärke durch verdünnte Säuren anbetrifft, so freut es mich, wenn sie wirklich gelungen ist; es wird dann nicht schwer sein, durch Einfügung derselben in die Ausrechnung meinen letzten Versuch auf $+-0$ stimmen zu machen.

Ich war mir vollständig bewusst, dass ich durch Hinzufügung dieses Körpers leicht sämmtliche Differenzen zwischen Versuch und Rechnung ausgleichen könne, habe mich aber gescheut, dieses zu thun, da es mir nicht sicher bekannt ist, ob die Maltose aus den betreffenden Verzuckerungsprodukten der Stärke wirklich rein als chemisches Individuum abgeschieden oder nur irgend ein Zufallsprodukt die für Maltose stimmenden Zahlen ergeben hatte; denn dass Mischungen von Dextrin und Zucker, wie sie bei dem Abbau der Stärke durch Säuren auftreten, sowohl in optischer, als chemischer Beziehung der Maltose sehr ähnlich ausfallen können, wird Niemand bezweifeln. Dass Musculus meinem einen Versuche einen geringen Werth beimisst, soll mich auch nicht kränken.

Ich hätte eben gern mehrere ausgeführt, wenn ich nicht daran verhindert gewesen wäre. Dieser eine Versuch aber ist mit aller nur möglichen Sorgfalt angestellt und besteht aus fünf Einzelversuchen, die zur genauen Feststellung der analytischen Daten eine ganz hübsche Zeit erforderten. Sie verlangten sogar mehr Zeit, als sie Musculus zur Anstellung der paar Versuche gebrauchte, auf welche er seine Spaltungstheorie gegründet hat, denn es waren für die Anstellung des einen Versuchs die ganze Reihe der vorhergehenden Arbeiten zur Feststellung der Werthe für sämmtliche Stärkeverwandlungsprodukte bei der gleichen Concentration, nämlich in 10- resp. 1proc. Lösung erforderlich.

Dass die Spaltungstheorie von Musculus, wenn es sich um die Einwirkung verdünnter Säuren handelt, unhaltbar ist, geht nach meiner Ansicht schon aus der bewiesenen

gleichmässigen, ohne alle Sprünge erfolgenden Abnahme der Rotationskraft und der ebenso verlaufenden Zunahme des Zuckers zur Genüge hervor.

Welche Produkte in den einzelnen Phasen des Processes vorhanden sind und wieviel von jedem, ist noch durch Wiederholung meines einen Versuchs und weitere Untersuchung der einzelnen, in Frage stehenden Körper näher festzustellen.

Ich habe nur das mir Mögliche gethan und bedauere, verhindert zu sein, diese Arbeit zu vollenden, die lediglich darauf hinauslief, eine vor 20 Jahren auf anerkannt unzureichende Bestimmungsmethoden gegründete Hypothese auf ihren Werth oder Unwerth mit Hilfe der nun zu Gebote stehenden Werkzeuge zu prüfen.

Trotz der wohlmeinenden Warnung des Herrn Musculus gebe ich mich der Hoffnung hin, dass sich ein tüchtiger Chemiker findet, der den von mir eingeschlagenen Weg als den richtigen annimmt und durch neue Versuche den endgiltigen Thatbestand ergründet.

Essen, im Januar 1884.

Ueber die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Diäthylamin;

von

Reboul.[1])

Das Epichlorhydrin, welches als gechlortes Propylenoxyd von der Zusammensetzung: $\left\{\begin{matrix}CHCH_2Cl\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ anzusehen ist, tritt mit Diäthylamin leicht in Wechselwirkung unter Bildung von Salzen, aus denen zwei Basen, das „Oxyallyl-

[1]) Auszug aus Compt. rend. 97, 1488 u. 1556.

diäthylamin" und das „Hydroxyallylteträthyldiamin" isolirt worden sind.

Diäthylamin und Epichlorhydrin reagiren auf einander unter Wärmeentwicklung; auf 1 Vol. des letzteren wendet man 1,5 Vol. des ersteren an und kühlt das in Röhren eingeschlossene Gemisch nach dem Beginn der Reaction ab. Unter diesen Bedingungen entstehen wesentlich dreierlei Basen (in Verbindung mit Salzsäure), eine Mono-, ein Di- und ein Triamin; das Diaminsalz ist Hauptprodukt der Reaction. — Die resultirende syrupöse oder z. Thl. krystallisirte Masse wird nach Zusatz überschüssigen (festen) Kalihydrats der Destillation aus dem Oelbade unterworfen; das übergegangene Gemenge der Basen fractionirt man schliesslich.

Folgende Gleichung versinnlicht die zuerst eintretende Reaction:

$$C_3H_5ClO + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_5(OH)Cl\end{matrix}\right\}N.}_{\text{Chlorhydroxyallyldiäthylamin}}$$

Durch Wechselwirkung eines zweiten Moleküls Diäthylamin mit dem obigen primären Produkt entsteht neben Salzsäure das sogenannte Hydroxyallylteträthyldiamin gemäss folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_5(OH)Cl\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(C_3H_5OH)''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 + HCl.$$

Das sog. Chlorhydroxyallyldiäthylamin, welches noch nicht in reinem Zustande isolirt ist, verliert durch Behandeln mit Kalihydrat die Elemente eines Moleküls Chlorwasserstoff und geht in die von Reboul Oxyallyldiäthylamin genannte Base über:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_5(OH)Cl\end{matrix}\right\}N - HCl = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(C_3H_5O)'\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe ist ein dickflüssiges, farbloses Oel von starkem, an Diäthylamin erinnernden Geruch, in Wasser sehr leicht löslich; es siedet gegen 160°. — Löst man das „Oxyallyldiäthylamin" in Salzsäure, so entsteht das salzsaure Chlorhydroxyallyldiäthylamin, wie aus der Zusammensetzung seiner,

in schönen Prismen krystallisirenden Doppelverbindung mit Platinchlorid hervorgeht:

$$\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_5(OH)Cl\end{matrix}\right\}N.HCl\Big]_2PtCl_4.$$

Das „Hydroxyallylteträthyldiamin", dessen Entstehung oben erörtert wurde, wird durch Rectificiren des Gemenges von Basen (s. oben) als ein leichtes, zwischen 236° und 238° siedendes, in Wasser wenig lösliches Oel gewonnen. Dasselbe ist eine zweisäurige Base, wie sich aus deren Neutralisation mit Salzsäure, resp. Schwefelsäure ergiebt. Sein schön krystallisirendes Platinchlorid-Doppelsalz hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4\\(C_3H_5OH)''\end{matrix}\right\}N_2.2HCl.PtCl_4.$$

Dieses Diamin vereinigt sich leicht mit Jodäthyl, Bromallyl, Aethylenbromid, und zwar tritt es mit je 2 Mol. der beiden ersteren, mit 1 Mol. des letzten in Verbindung, verhält sich also entsprechend den bisher bekannten Diaminen.

Dem Diäthylamin analog reagirt das Aethylamin auf Epichlorhydrin; von den Produkten der zwischen beiden eintretenden Reaction ist bislang nur das Diäthylhydroxyallyldiamin als eine in Wasser lösliche, gegen 185° destillirende Flüssigkeit isolirt.

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. Wilh. Ostwald.

VI. Die Löslichkeit des Weinsteins in verdünnten Säuren.

Nach Versuchen von Oscar Huecke.

Eine alte Notiz von Destouches[1]) über die Löslichkeit des Weinsteins in Säuren veranlasste mich, Herrn O. Huecke aufzufordern, das genannte Problem zu nochmaliger genauer Untersuchung in Angriff zu nehmen; ich erwartete wie in analogen Fällen, die in früheren Abhandlungen unter dem obigen Gesammttitel erörtert worden sind, auch hier die Erscheinung durch die Affinitätsconstanten der Säuren bedingt zu sehen.

Das benutzte Material war aus Weinsäure und Kaliumcarbonat hergestellt und mehrfach umkrystallisirt, wobei durch lebhaftes Umrühren die Bildung grösserer Krystalle möglichst verhindert wurde. Das gewonnene Krystallmehl wurde in fein geriebenem Zustande mit den Säuren, deren Verdünnung stets die normale war, längere Zeit im Thermostaten bei 20° zusammengestellt, darauf durch das früher beschriebene Druckfilterchen abfiltrirt und mit verdünntem Barytwasser titrirt. Der Ueberschuss des gegen die reine Säure verbrauchten Barytwassers entsprach dem gelösten Weinstein.

Durch vorläufige Versuche war ermittelt worden, dass sechs Stunden bei häufigem Umschütteln genügten, die vollkommene Sättigung herzustellen. Letztere wurde besonders durch den folgenden Handgriff gesichert. Nachdem während einiger Stunden die Lösung sich nahezu vollständig gesättigt hatte, wurde eine kleine Portion trocknen Weinsteins mit einigen Tropfen Säure auf das Feinste abgerieben, und der

[1]) Gmelin's Handbuch 5, 387.

so erzielte salbenartige Brei der Lösung zugesetzt. Die auf diese Weise erhaltene milchig getrübte Flüssigkeit klärt sich auch nach Stunden nicht und gewährte somit die grösstmögliche Sicherheit vollkommener Sättigung.

Der Gehalt des Barytwassers war nahezu $^1/_{10}$ normal; 1 Ccm. Säure erforderten 10,63 Ccm. Baryt. In den nachstehenden Tabellen sind die Cubikcentimeter dieses Barytwassers angegeben, welche 1 Ccm. der mit Weinstein behandelten Säure mehr erforderte, als in reinem Zustande.

1. Salpetersäure 5,77, 5,77, Mittel 5,77.
2. Chlorwasserstoff 5,32, 5,32, Mittel 5,32.
3. Bromwasserstoff 5,33, 5,37, 5,34, 5,46, 5,40, Mittel 5,38.
4. Jodwasserstoff 5,43, 5,42, 5,42, 5,46, 5,45, Mittel 5,43.
5. Schwefelsäure 3,96, 3,97, Mittel 3,97.
6. Methylschwefelsäure 5,58, 5,58, Mittel 5,58.
7. Aethylschwefelsäure 5,41, 5,41, Mittel 5,41.
8. Propylschwefelsäure 5,21, 5,21, Mittel 5,21.
9. Aethylsulfonsäure 5,01, 5,01, Mittel 5,01.
10. Isäthionsäure 5,33, 5,33, Mittel 5,33.
11. Benzolsulfonsäure 5,25, 5,25, Mittel 5,25.
12. Ameisensäure 0,45, 0,45, Mittel 0,45.
13. Essigsäure 0,25, 0,25, 0,28, 0,29, Mittel 0,27.
14. Monochloressigsäure 1,03, 1,00, Mittel 1,01.
15. Propionsäure 0,24, 0,24, Mittel 0,24.
16. Buttersäure 0,23, 0,22, 0,23, Mittel 0,23.

Von einer unter gleichen Umständen mit reinem Wasser hergestellten Weinsteinlösung erforderte 1 Ccm. 0,30, 0,30, 0,30, 0,29, 0,29, Mittel 0,30 Barytwasser.

Reducirt man die gefundenen Zahlen auf Salpetersäure = 100, so erhält man folgende Uebersicht:

1. Salpetersäure	100	96
2. Chlorwasserstoff	92	100
3. Bromwasserstoff	93	99
4. Jodwasserstoff	94	98
5. Schwefelsäure	69	74
6. Methylschwefelsäure	97	100
7. Aethylschwefelsäure	94	99
8. Propylschwefelsäure	90	99
9. Aethylsulfonsäure	87	99
10. Isäthionsäure	92	99

11. Benzolsulfonsäure	91	99
12. Ameisensäure	7,8	11
13. Essigsäure	4,7	5,9
14. Monochloressigsäure	17	21
15. Propionsäure	4,2	5,5
16. Buttersäure	4,0	5,5

Die zweite Columne enthält die von mir unlängst[1]) mit Hülfe von Methylacetat auf dynamischem Wege gefundenen Affinitätsgrössen. Die Analogie beider Reihen ist unverkennbar; auf eine genauere Discussion der vorhandenen Unterschiede wird einzugehen sein, wenn durch Vervielfältigung und Verfeinerung der Messungen die am Weinstein erhaltenen Zahlen innerhalb kleinerer Grenzen sicher gestellt und über ein weiteres Gebiet von Verdünnungen ausgedehnt sein werden.

Ueber die Ursache, warum die Löslichkeit des Weinsteins in verdünnten Säuren den Affinitätsconstanten der letzteren proportional ist, kann kein Zweifel herrschen; jede Säure zerlegt den Weinstein proportional ihrer Menge und ihrer Affinität, und die entstandenen Produkte, Weinsäure und das betreffende Kalisalz, lösen sich auf. Die Theorie des Vorganges ist somit ganz dieselbe, welche in den früheren Abhandlungen entwickelt worden ist. Auch war ich von vornherein sicher, dass die untersuchte Erscheinung sich in dieser Weise gestalten würde. Die mitgetheilten Versuche ergeben zunächst für die Affinitätslehre nichts Neues; bei der grossen Indifferenz aber, welche noch immer gegen diesen Theil der Chemie herrscht, ist es nützlich, in jedem einzelnen Falle das Stattfinden der gleichen Gesetze nachzuweisen, und zu zeigen, dass die Ergebnisse des Experiments denselben stets entsprechen.

Eine besondere Bemerkung beansprucht indessen die auffällige Thatsache, dass Essigsäure, und noch deutlicher Propionsäure und Buttersäure weniger Weinstein lösen, als reines Wasser, nämlich 0,27, 0,24 und 0,23 gegen 0,30. Die Unterschiede sind zwar klein, sie sind aber vorhanden und

[1]) Dies Journ. [2] 28, 493 (1883).

durch Versuche controlirt, die mit besonderer Sorgfalt angestellt wurden. Nach den anderweitig bestimmten Affinitätswerthen der genannten Säuren wäre für sie ein Ueberschuss von etwa 0,05 bis 0,07 zu erwarten gewesen. Die Erklärung für die Anomalie liegt wahrscheinlich darin, dass der Zusatz der Säuren das Wasser als Lösungsmittel in ähnlicher Weise verändert, wie ein Zusatz von Alkohol, durch welchen, wie bekannt, die Löslichkeit des Weinsteins erheblich herabgesetzt wird. Man wird diesen störenden Umstand wahrscheinlich beseitigen können, wenn man durch Zusatz von Alkohol oder besser Aceton von vornherein die von der chemischen Einwirkung der Säure unabhängige Löslichkeit möglichst einschränkt und dadurch die Wirkung der Säure in den Vordergrund treten lässt.

Aus diesen Erörterungen geht auch hervor, dass die gegebenen Verhältnisszahlen, die ja nicht die Wirkung der Affinitäten allein darstellen, sondern dieselbe plus der Wasserwirkung, von dem Einfluss der letzteren nicht durch einfache Subtraction des „wasserlöslichen" Antheils befreit werden können. Man wird sich also auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials mit dem Nachweis begnügen müssen, dass die Löslichkeit des Weinsteins in verdünnten Säuren in den Hauptzügen durch die Affinitätsconstanten der letzteren bedingt ist, während eine auf diesen Vorgang begründete Methode der Affinitätsbestimmung weitere Voruntersuchungen nach der angedeuteten Richtung, nämlich unter Veränderung des Lösungsmittels, beanspruchen würde.

Riga, Polytechnikum, Januar 1884.

VII. Die Löslichkeit der Sulfate von Barium, Strontium und Calcium in Säuren.

Nach Versuchen von **Wassily Banthisch.**

Ein weiteres Beispiel für den Satz, dass die Löslichkeit solcher Salze, die in reinem Wasser schwer löslich sind, von anwesenden Säuren proportional deren Affinitätsconstanten

gesteigert wird, liefert das von Herrn W. Banthisch untersuchte Verhalten der Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums. Das zur Zeit hierüber vorhandene Beobachtungsmaterial ist ziemlich dürftig und unter dem genannten Gesichtspunkt nicht zu verwerthen, vielleicht mit Ausnahme einer Angabe von Siegle[1]), dass verdünnte Säuren die Löslichkeit des Bariumsulfats steigern und unter denselben Essigsäure am wenigsten.

Die benutzten Sulfate waren speciell zum Zwecke der Untersuchung dargestellt, und um sie in möglichst feiner Zertheilung zu haben, in dickbreiigem Zustande ohne vorgängige Trocknung benutzt worden. Zu den Versuchen mit Calciumsulfat diente daneben ein ausgesuchter weisser Alabaster, dessen Gehalt an Calciumcarbonat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unschädlich gemacht worden war. Die aufgelösten Salzmengen wurden durch Abdampfen bestimmt, der sehr kleine Rückstand der benutzten Säuren an feuerfester Substanz wurde dabei in Rechnung gebracht. Beim Strontium- und Calciumsulfat enthielt der Rückstand der salzsauren Lösung immer erhebliche Mengen Chlor, beiläufig ein Beweis dafür, dass in derselben die Schwefelsäure frei und nicht als Salz vorhanden war; der Fehler konnte durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure leicht beseitigt werden. Diese Vorsichtsmaassregel wurde in der Folge bei allen Bestimmungen in Anwendung gebracht.

Durch vorläufige Versuche, deren Einzelnheiten ich nicht mittheile, war ermittelt worden, dass die angewandten Säuren sich mit Bariumsulfat innerhalb einer Stunde, mit Strontiumsulfat dagegen langsamer sättigten; 24 Stunden reichten in allen Fällen aus. Die endgültigen Versuche wurden nie mit geringerer, häufig mit viel grösserer Dauer ausgeführt, wobei die Temperatur mittelst eines Thermostaten constant auf 20° gehalten wurde. Nach genügender Digestion kam ein abfiltrirter Antheil von 40 bis 60 Ccm. zum Verdampfen, welches theils in Platin, theils in Porzellan bewerkstelligt

[1]) Dies. Journ. 69, 142.

wurde; letzteres bewährte sich vortrefflich und litt nicht im mindesten unter der wiederholten Einwirkung der Säuren.

In den nachfolgenden Tabellen gebe ich unter t die Versuchsdauer in Tagen, unter m die gefundene Salzmenge in Milligrammen auf die vorbezeichnete Flüssigkeitsmenge, unter p endlich dieselbe, berechnet auf ein Milligrammäquivalent der benutzten Säure. Die Spalte n bedeutet den Verdünnungsgrad in der Weise, dass die Zahl der Cubikcentimeter Säure angegeben wird, welche ein Milligrammäquivalent enthalten.

Tab. I. Bariumsulfat und Salzsäure.

Cem.	n	m		Mittel	p
40	0,2	3,5	3,4	3,45	0,017
40	0,5	4,2	3,9	4,05	0,056
60	1	5.5	5,2	5,35	0,089
60	2	3,9	4,1	4,00	0,133

Tab. II. Bariumsulfat und Salpetersäure.

40	0,2	9,4	9,9	9,65	0,048
40	0,5	7,1	6,5	6,8	0,085
60	1	6,3	6,5	6,4	0,107
60	2	4,0	4,4	4,2	0,140

Tab. III. Strontiumsulfat und Salzsäure.

40	0,2	64,6	64,0	64,3	0,322
40	0,5	83,3	82,7	83,0	1,038
40	1	75,4	75,0	75,2	1,88
40	2	50,4	50,6	50,4	2,52
		50,6	50,0		
40	10	19,1	19,5	19,4	4,85
		19,6	—		

Tab. IV. Strontiumsulfat und Salpetersäure.

40	0,2	152,9	153,8	152,4	0,762
40	0,5	123,0	122,6	122,9	1,536
		123,1	123,0		
40	1	86,8	87,3	86,8	2,170
		86,4	—		
40	2	55,5	54,8	55,1	2,755
		54,6	55,3		
40	10	19,1	19,3	19,5	4,875
		19,8	19,8		

Tab. V. Strontiumsulfat und Monochloressigsäure.

Ccm.	n	m		Mittel	p
40	1	10,6	10,5	10,55	0,264
40	2	9,1	9,0	9,05	0,453

Tab. VI. Strontiumsulfat und Ameisensäure.

40	1	9,6	9,6	9,6	0,240

Tab. VII. Calciumsulfat und Salzsäure.

40	0,5	690,8	691,2	691,0	8,64
40	1	542,6	542,3	542,6	13,57
		542,8	—		
40	2	394,3	395,4	397,4	19,87
		398,2	398,6		
		398,2	399,8		
40	10	173,2	—	174,3	43,58
		174,8	174,5		
		174,5	174,7		

Tab. VIII. Calciumsulfat und Salpetersäure.

40	0,5	824,7	823,9	824,3	10,30
40	1	605,2	604,8	605,9	15,15
		606,8	606,6		
40	2	415,5	—	417,4	20,87
		418,4	418,2		
40	10	176,8	176,7	175,9	43,98
		174,9	175,2		

Tab. IX. Calciumsulfat und Monochloressigsäure.

40	1	99,4	99,0	98,9	2,47
		97,9	99,3		
40	2	85,4	86,3	85,9	4,29

Tab. X. Calciumsulfat und Ameisensäure.

40	1	94,6	95,0	94,8	2,37

Bei der Discussion der erhaltenen Resultate muss die Löslichkeit der Sulfate in reinem Wasser zunächst in's Auge gefasst werden. Specielle Versuche hierüber hat Herr Banthisch nicht angestellt, indessen existiren in der Literatur ausreichende Angaben. Für Bariumsulfat fand Calvert eine Löslichkeit von 1,24 Mgrm. im Liter, für Strontiumsulfat Marignac 160 Mgrm., für Calciumsulfat derselbe 2062 Mgrm. im Liter. Zieht man die der Löslichkeit in dem vorhan-

denen Wasser entsprechenden Antheile von den gefundenen Werthen ab, so erhält man folgende Tabelle:

	Salzsäure.			Salpetersäure.			Monochlor-essigsäure.		Ameisen-säure.	
n	I.	II.	III.	I.	II.	III.	II.	III.	II.	III.
0,2	0,017	0,29	—	0,048	0,73	—	—	—	—	—
0,5	0,055	0,96	7,61	0,084	1,46	9,27	—	—	—	—
1	0,088	1,72	11,51	0,106	2,01	13,09	0,104	0,41	0,080	0,31
2	0,130	2,20	15,75	0,137	2,44	20,37	0,133	0,17	—	—
10	—	3,25	22,96	—	3,22	23,36	—	—	—	—

Von den Columnen I, II, III entsprechen die unter I stehenden dem Bariumsulfat, die unter II und III dem Strontium- und Calciumsulfat. Der allgemeine Ausdruck der Beziehungen wird durch die Correction in Bezug auf das Wasser nicht wesentlich geändert; doch sind die in der vorhergehenden Abhandlung betonten Zweifel über die unmittelbare Anwendbarkeit derselben auch hier zu erheben, da die Zahlen für Monochloressigsäure und Calciumsulfat mit der allen Analogieen widersprechenden Abnahme der corrigirten Werthe bei grösserer Verdünnung gleichfalls darauf hinweisen, dass neben der Steigerung der Löslichkeit durch die chemische Wirkung der Säure eine Verminderung derselben durch die Aenderung des Lösungsmittels sich geltend macht.

Abgesehen von dieser Ausnahme zeigen sämmtliche Columnen dasselbe Bild: die Löslichkeit der drei Sulfate steigt erheblich, wenn bei gleicher Säuremenge das Wasser zunimmt. Dabei ist stets die Salpetersäure der Salzsäure bei grösseren Concentrationen stark überlegen, der Unterschied beider Werthe gleicht sich aber mit steigender Verdünnung mehr und mehr aus, und bei zwei- bis zehnfach verdünnter Normalsäure ist die Uebereinstimmung stets erreicht. Die Verhältnisse zeigen sich somit vollkommen analog den früher[1]) studirten des oxalsauren Kalks, nur mit stark gesteigerten Unterschieden, und auch in diesem Falle wurden bei genügender Verdünnung von beiden Säuren, deren Affinitätsconstanten bekanntlich gleich sind, gleiche Mengen gelöst. Setzt

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 517 (1881).

man Salpetersäure = 100, so zeigen auch die beiden organischen Säuren in ihrer lösenden Wirkung die bekannten Affinitätswerthe:

	$SrSO_4$		$CaSO_4$	
	a.	b.	a.	b.
Monochloressigsäure	15	5,2	16	2,5
Ameisensäure	11	4,0	15	0,9

Die Zahlen unter a sind ohne Abzug des wasserlöslichen Antheils aus den ursprünglichen Werthen berechnet, die unter b nach Anbringung dieser zweifelhaften Correction; erstere sind somit zu gross, letztere wahrscheinlich zu klein, namentlich beim Calciumsulfat. Die auf volumchemischem Wege bestimmten Affinitätszahlen sind 7,0 und 3,9.

Somit haben sich auch in diesem Falle, wie in allen bisher untersuchten, die Affinitätszahlen als Constanten ergeben, die die chemische Wirkung quantitativ bestimmen. Dies Ergebniss vereinigt in eigenthümlicher Weise die beiden entgegengesetzten Affinitätstheorieen des vorigen Jahrhunderts; auf Grundlage der Massenwirkung Berthollet's haben sich die von Bergmann angenommenen constanten Werthe der Affinität ermitteln lassen.

Riga, Polytechnikum, Januar 1884.

Die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure;

von

H. Ost.

Dritte Abhandlung.[1])

Die Komenaminsäure, die Pyromekazonsäure und die übrigen stickstoffhaltigen Verbindungen, welche so leicht aus Mekonsäure hervorgehen, sind in meiner letzten Abhandlung als Substitutionsprodukte eines hypothetischen Körpers von

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **19**, 177; **27**, 257.

der Zusammensetzung C_5H_5NO, des Pyridons, beschrieben worden:

C_5H_5NO	Pyridon
$C_5H_3NO(OH)_2$	Pyromekazonsäure
$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$	Komenaminsäure.

Ueber die Constitution dieses Pyridons, und zwar zunächst über die Functionen des darin enthaltenen Sauerstoffs und Stickstoffs konnte ich noch keine bestimmte Ansicht äussern. Nach der Bildung der Komenaminsäure schien es am einfachsten, den Stickstoff darin als Imid und das Sauerstoffatom, wie in der Komensäure, zwei Atome Wasserstoff substituirend anzunehmen:

$$C_5H_3O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + NH_3 = C_5H_2O(NH)\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O.$$

Bei den nahen Beziehungen des Pyridons zum Pyridin drängte sich aber alsbald eine bestimmtere, andere Vorstellung in den Vordergrund: dass nämlich das Pyridon ein Oxypyridin sei, die Pyromekazonsäure Trioxypyridin und Komenaminsäure eine Dioxypyridincarbonsäure:

$C_5H_2N(OH)_3$	Pyromekazonsäure
$C_5H_2N\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$	Komenaminsäure.

Dieser letzteren Vermuthung habe ich bisher keinen Ausdruck gegeben, weil dazu der thatsächliche Boden fehlte. Die Komenaminsäure gestattet nur die Substitution zweier Wasserstoffatome durch Metalle; die Pyromekazonsäure giebt mit Essigsäureanhydrid, bis auf 200° erhitzt, nur eine Diacetylpyromekazonsäure; ferner unterscheiden sich die Komenaminsäure und die Pyridonderivate überhaupt wesentlich von den Monooxypyridincarbonsäuren, namentlich in Bezug auf Eisenreaction und leichte Oxydirbarkeit, viel mehr als sich z. B. die Dioxybenzole von dem Phenol unterscheiden.

Bei näherer Prüfung dieser Frage hat sich indessen gezeigt, dass diese negativen Argumente nicht stichhaltig sind, vielmehr kann bewiesen werden, dass das hypothetische Pyridon hydroxylirtes Pyridin ist. Eine ähnliche Frage wird

ja für die Anhydride der aromatischen Orthoamidosäuren discutirt, und auch für das Carbostyril ist jetzt entschieden, dass dasselbe nicht Imid enthält, sondern dass es als Oxychinolin betrachtet werden muss.

Zunächst gelang es, den Aether der Komenaminsäure in eine Diacetylverbindung überzuführen. Erwärmt man denselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so löst er sich leicht auf und setzt beim Erkalten den

Monoacetyl-Komenaminsäureäther,

$$C_5H_2N\begin{cases}OH\\OC_2H_3O\\COOC_2H_5\end{cases},$$

in voluminösen, ziemlich schwer löslichen Nadeln ab. Er lässt sich aus Chloroform umkrystallisiren und schmilzt bei 152°.

Analyse:

0,2713 Grm. gaben 0,5243 Grm. CO_2 und 0,1243 Grm. H_2O.
0,4575 Grm. gaben 25,6 Ccm. N bei 757 Mm. Bar. und 18°.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_5$.		Gefunden.
C	53,33	52,76
H	4,89	5,09
N	6,22	6,42

Kocht man Komenaminsäureäther mit Essigsäureanhydrid längere Zeit oder erhitzt auf höhere Temperaturen, so krystallisirt beim Erkalten nichts aus; nach dem Abdampfen bleibt der sehr leicht lösliche

Diacetyl-Komenaminsäureäther,

$$C_5H_2N\begin{cases}(OC_2H_3O)_2\\COOC_2H_5\end{cases},$$

zurück, welcher, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 38° schmilzt.

Analyse:

0,2873 Grm. gaben 0,563 Grm. CO_2 und 0,1282 Grm. H_2O.
0,5805 Grm. gaben 28,4 Ccm. N bei 747 Mm. Bar. und 14°.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_6$.		Gefunden.
C	53,93	53,44
H	4,87	4,96
N	5,24	5,63

Beide Acetylverbindungen spalten mit Wasser oder Alkohol schon in der Kälte Essigsäure ab, was an der alsbald auftretenden intensiven violetten Eisenreaction zu erkennen ist; die Acetylverbindungen selbst geben keine Färbung mit Eisenchlorid. — Beständiger ist

Dibenzoyl-Komenaminsäureäther,

$$C_5H_2N\begin{cases}(OC_7H_5O)_2\\COOC_2H_5\end{cases},$$

den man durch Kochen von Komenaminsäureäther mit 2 Mol. Benzoylchlorid unter Zusatz von wenig Chloroform gewinnt. Der anfangs ungelöste Aether ist nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung gelöst, und wenn man das Chloroform verdunsten lässt, krystallisirt der Dibenzoyläther in Prismen aus; er löst sich äusserst leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und schmilzt bei 101°—102°.

Analyse:

0,4887 Grm. gaben 1,2005 Grm. CO_2 und 0,1965 Grm. H_2O.
0,4236 Grm. gaben 14,8 Ccm. N bei 747 Mm. Bar. und 19°.

Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_6$.		Gefunden.
C	= 67,52	67,00
H	= 4,35	4,47
N	= 3,58	3,95

4 Grm. Dibenzoyläther gaben, mit Natronlauge verseift, 2,4 Grm. Benzoësäure (ber. 2,5) und 1,5 Grm. Komenaminsäure (ber. 1,6).

Durch die Gewinnung des Diacetyl- und Dibenzoylkomenaminsäureäthers wurde das wichtigste Argument, welches gegen die Auffassung des Pyridons als Oxypyridin gesprochen hatte (die Nichtexistenz der Triacetylpyromekazonsäure) hinfällig, sie lieferte aber noch keinen positiven Beweis dafür, denn der Komenaminsäureäther konnte demnach ebenso gut wie zwei Hydroxyle, ein Hydroxyl und Imid enthalten. Es wurde deshalb versucht, das Pyridon selbst zu isoliren, und das ist mittelst der Säure $C_6H_2Cl_2O_4$ gelungen, welche aus Komensäure durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht.[1]) Diese Säure ist aus der

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 293.

Komensäure durch Entziehung des Hydroxylsauerstoffs und Substitution zweier Wasserstoffatome durch Chlor hervorgegangen. Ich nenne sie Dichlorkomensäure; Komansäure also Komensäure, deren Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist = $C_5H_3O_2.COOH$.

Wird Komensäure mit 4 Mol. Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhört, und wird dann abdestillirt, bis die Temperatur auf etwa 150° steigt, so bleibt ein Oel zurück, welches, durch warmes Wasser zersetzt, die

Dichlorkomansäure, $C_5HCl_2O_2.COOH$,

liefert. Man wendet zur Zersetzung des mit kaltem Wasser gewaschenen Chlorids nur wenig Wasser, etwa das doppelte Volum, an und erhält dann nach dem Erkalten den grössten Theil der Säure krystallisirt. Den gelöst bleibenden Rest schüttelt man mit Aether aus, welcher gleichzeitig grosse Mengen eines nicht krystallisirenden Syrups aufnimmt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die sehr unreine Säure leicht rein gewonnen; sie krystallisirt daraus in voluminösen Nadeln von 217° Schmelzpunkt.

Analyse:

0,4037 Grm. Substanz gaben 0,514 Grm. CO_2 und 0,040 Grm. H_2O.
0,3078 Grm. gaben 0,420 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_5H_2Cl_2O_4$.		Gefunden.
C =	34,45	34,72
H =	0,96	1,10
Cl =	33,97	33,76

In dem Syrup steckt noch eine andere krystallisirende Säure in kleiner Menge, nämlich Monochlorkomansäure, $C_5H_2ClO_2.COOH$; man gewinnt dieselbe durch Erhitzen des Syrups bis zum beginnenden Verkohlen und Ausziehen mit Wasser. Sie krystallisirt in schwer löslichen Nadeln von 247° Schmelzp. Gefunden C = 41,0 %, H = 1,97 % (ber. C = 41,26, H = 1,72).

Die Ausbeute an Dichlorkomansäure ist nicht sehr befriedigend; 100 Thle. Komensäure geben nur 20 Thle. reine Dichlorkomansäure.

Glatter verläuft die Substitution der beiden Chloratome durch Wasserstoff. Man kocht mit etwas mehr als der berechneten Menge destillirter wässriger Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) einige Stunden am Rückflusskühler, verjagt das Jod im Dampfstrom und dampft ein; es krystallisirt die

Komansäure, $C_5H_3O_2.COOH$,

in kleinen, schwer löslichen Warzen aus. Monochlorkomansäure giebt mit Jodwasserstoff dasselbe Produkt. Die reine Säure bildet kleine schiefwinkelige, wasserfreie Prismen, sie schmilzt bei etwa 250° unter Schwärzung und stürmischer Gasentwicklung. Sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse:

0,2355 Grm. gaben 0,4413 Grm. CO_2 und 0,065 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_4$.		Gefunden.
C	= 51,43	51,11
H	= 2,86	3,07

Barytsalz, $(C_6H_3O_4)_2Ba + aq$. Dasselbe wird erhalten durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 1 resp. 3 Mol. Wasser.

0,4558 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,2436 Grm. SO_4Ba = 31,5 % Ba (berechnet für $(C_6H_3O_4)_2Ba + H_2O$ = 31,64 % Ba).

0,5197 Grm. verloren bei 110° 10,8 % Wasser und gaben 0,257 Grm. SO_4Ba = 29,08 % Ba (ber. für $(C_6H_3O_4)_2Ba + 3H_2O$: Ba 29,21 %, $3H_2O$ 11,5 %).

Die Lösung des Barytsalzes, mit salpetersaurem Silber versetzt, giebt einen krystallinischen Niederschlag des

Silbersalzes, $C_5H_3O_2.COOAg$, welches wasserfrei ist. Mit Wasser erhitzt, schwärzt es sich. Gef. 43,6 % Ag (ber. 43,7 %).

Komansäureäther, $C_5H_3O_2.COOC_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, Abdampfen und Destillation gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen von 103° Schmelzpunkt. Der Aether sublimirt leicht und lässt sich unter geringer partieller Zersetzung destilliren.

Analyse:

0,2738 Grm. gaben 0,570 Grm. CO_2 und 0,1265 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_6O_4$.	Gefunden.
C =	57,14	56,78
H =	4,76	5,13

Es war nun von Wichtigkeit, zu beweisen, dass die Komansäure kein Hydroxyl (ausser dem Carboxyl) enthält, denn nach ihrer Entstehung könnte sie auch Komensäure sein, welcher eins der beiden Radicalsauerstoffatome entzogen ist, $C_5H_2O\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. Dass sie nicht diese Oxysäure ist, geht aus dem Verhalten ihres Aethers gegen Essigsäureanhydrid resp. Acetylchlorid hervor, welche auf den Aether auch bei höheren Temperaturen ohne Einwirkung sind.

Allerdings scheint die Komensäure ein basisches Barytsalz zu bilden, welches aus der Lösung des neutralen Salzes durch Versetzen mit Barytwasser nach kurzer Zeit ausfällt, indessen gehört dieses gelbe unlösliche Barytsalz nicht mehr der Komansäure, sondern einer anderen Säure an, in welche die Komansäure durch Behandeln mit starken Basen leicht verwandelt wird; dieselbe giebt mit Eisenchlorid eine starke braunrothe Färbung. Erwärmt man mit überschüssigem Aetzbaryt, so geht der Niederschlag rasch in oxalsauren Baryt über und es entweicht Aceton, ein Verhalten, worin die Komansäure ganz mit der Chelidonsäure übereinstimmt.[1])

Für sich erhitzt, zerfällt die Komansäure in Kohlensäure und Pyrokoman, $C_5H_6O_2$, einen neutralen, in Wasser leicht löslichen Körper von 32° Schmelzpunkt und 210° bis 215° Siedep., mit dessen Untersuchung ich beschäftigt bin.

Die Komansäure wird nun analog der Komensäure durch Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit in eine stickstoffhaltige Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5NO_3$ umgewandelt:

$$C_6H_4O_4 + NH_3 = C_6H_5NO_3 + H_2O.$$

Bei der Komensäure bedarf es längeren Kochens mit

[1]) Lieben und Haitinger, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1259. — Die Komensäure ist gegen Basen beständiger.

Ammoniak, die Oxykomensäure muss damit auf 150° erhitzt werden, die Komansäure dagegen ist schon nach gelindem Erwärmen mit conc. Ammoniak auf dem Wasserbade vollständig in die stickstoffhaltige Säure übergegangen. Dieselbe ist identisch mit der früher beschriebenen[1])

$$\beta\text{-Oxypicolinsäure, } C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}.$$

Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen rechtwinkeligen Blättchen, welche nicht scharf bei etwa 250°, unter Zersetzung, schmelzen. Eine genaue Vergleichung mit der von mir aus Pentachlorpicolin dargestellten Säure ergab vollkommene Identität beider.

Analyse:

0,3053 Grm. entwässert, gaben 0,577 Grm. CO_2 u. 0,1008 Grm. H_2O.
0,778 Grm. verloren bei 110° 0,090 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_5NO_3$.		Gefunden.
C	= 51,80	51,52
H	= 3,60	3,67
H_2O	= 11,5	11,6

Nach der Bildung dieser Oxypicolinsäure aus Pentachlorpicolin kann über ihre Natur als Oxypyridincarbonsäure kein Zweifel sein. Sie entsteht aus Komansäure nach der Gleichung:

$$C_5H_3O_2.COOH + NH_3 = C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O,$$

d. h. es werden die beiden Sauerstoffatome des Komansäureradikals durch ein Atom des dreiwerthigen Stickstoffs und ein Hydroxyl ersetzt. Diese einfache Bildung eines Pyridinderivates aus einem stickstofffreien Körper ist um so interessanter, als sie ganz glatt verläuft; aus 10 Grm. Komansäure erhielt ich 9,2 Grm. chemisch reine Oxypicolinsäure (ber. 9,9 Grm.), welche aus der angesäuerten Lösung direct farblos auskrystallisirt.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Komensäure und

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 291.

Oxykomensäure verläuft etwas weniger glatt auf analoge Weise:

$$\underset{\text{Komensäure}}{C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + NH_3 = \underset{\text{Komenaminsäure}}{C_5H_3N\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Oxykomensäure}}{C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}} + NH_3 = \underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5HN\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases}} + H_2O.$$

Dadurch ist bewiesen, dass Komenaminsäure Dioxy-, und Oxykomenaminsäure eine Trioxypyridincarbonsäure ist, und zwar gehören sie der Reihe der α-Pyridincarbonsäure, der Picolinsäure an.[1]) Ihr chemisches Verhalten, namentlich die Beständigkeit gegen Jodwasserstoffsäure und die Festigkeit, womit sie den Stickstoff gebunden enthalten, steht mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung.

Da sich nach der neuen Methode leicht grössere Mengen β-Oxypicolinsäure gewinnen lassen, so habe ich daraus noch das

Oxypyridin, $C_5H_4N.OH$,

das hypothetische Pyridon, dargestellt. Man erhält diesen Körper leicht durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt, wobei sie glatt in Kohlensäure und Oxypyridin zerfällt; letzteres destillirt bei hoher Temperatur fast unzersetzt als ein leicht erstarrendes Oel über. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt in wasserhaltigen, an der Luft verwitternden, kleinen Körnern von 148° Schmelzp. Es reagirt neutral, ist geruchlos, nicht flüchtig bei 100°, giebt mit Eisenchlorid eine schwache Gelbfärbung, verbindet sich mit Säuren und bildet ein in grossen, in rechtwinkeligen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Analyse:

0,408 Grm. Subst. gaben 0,9385 Grm. CO_2 und 0,2005 Grm. H_2O.
0,319 Grm. Subst. gaben 39,4 Ccm. N bei 761 Mm. Bar. u. 13°.

Berechnet für C_5H_5NO.		Gefunden.
C	= 63,16	62,73
H	= 5,26	5,47
N	= 14,74	14,57

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 284.

Dies Oxypyridin ist identisch mit dem von Lieben und Haitinger aus der Chelidonsäure gewonnenen.[1])

Mit Bromwasser giebt die wässrige Lösung desselben das schwer lösliche Dibromoxypyridin, $C_5H_2Br_2N.OH$, welches, mit Kali und Jodmethyl erwärmt, in den zuerst von A. W. Hofmann beschriebenen Methyläther von 192°—193° Schmelzp. übergeht. Dadurch ist zugleich der Beweis erbracht, dass die Chelidonsäure carboxylirte Komansäure ist, und die interessanten Aufschlüsse, welche über die Zerlegung der Chelidonsäure bereits gewonnen sind, kommen auch der Mekonsäure zu Gute.

Im Folgenden sind die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure mit ihren alten empirischen und den neuen rationellen Namen zusammengestellt:

Oxypyridine:

$C_5H_4N.OH$, Oxypyridin,

$C_5H_3N(OH)_2$, Dioxypyridin, Pyrokomenaminsäure,

$C_5H_2N(OH)_3$, Trioxypyridin, Pyromekazonsäure,

$C_5H_2N\begin{cases}O_2\\OH\end{cases}$, Trioxypyridinchinon, Pyromekazon,

$C_5HN(OH)_4$, Tetraoxypyridin (?), Oxypyromekazonsäure,

$C_5H_2N(CH_3)(OH)_2$, Dioxypicolin, Methyl-Dioxypyridon.[2])

Oxypyridincarbonsäuren:

$C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, β-Oxypicolinsäure (und die isomeren α- und γ-Säuren),

$C_5H_2N\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$, Dioxypicolinsäure, Komenaminsäure,

$C_5HN\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases}$, Trioxypicolinsäure, Oxykomenaminsäure,

$C_5HN\begin{cases}O_2\\OH\\COOH\end{cases}$, Trioxypicolinsäurechinon, Azoncarbonsäure.

---

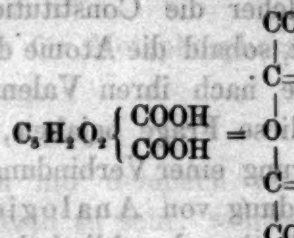
[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 1259.

[2]) Bellmann, dies. Journ. [2] **29**, 16.

Ob die Oxypyromekazonsäure, das Reductionsprodukt der Nitrosopyromekonsäure, ein Tetraoxypyridin ist, scheint noch zweifelhaft.

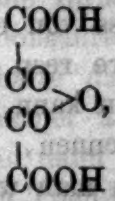
Theoretisches.

Lieben und Haitinger stellen in ihrer vorläufigen Mittheilung über die Chelidonsäure bereits eine rationelle (Structur-)Formel für diese Verbindung auf, nämlich:



Da durch vorliegende Untersuchung die nahen Beziehungen zwischen Chelidonsäure und Mekonsäure nachgewiesen sind, und deshalb jene Formel auch auf die Verbindungen meines Untersuchungsgebietes anzuwenden sein würde, so sehe ich mich genöthigt, meine Ansicht über dieselbe zu äussern.

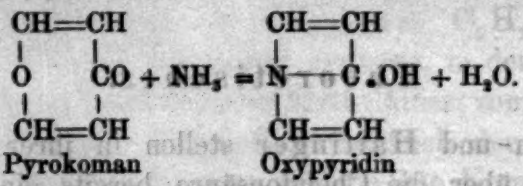
Lieben und Haitinger wollen mit ihrer Formel zunächst die Spaltung der Chelidonsäure in Aceton und Oxalsäure erklären, was allerdings möglich erscheint, insofern diese Formel die Chelidonsäure als ein Substitutionsprodukt des Acetons



resp. einer Dioxalsäure, darstellt, etwa analog der Parabansäure und anderen Verbindungen mehrwerthiger Radikale. Freilich würde noch zu prüfen sein, ob eine Dioxalsäure, deren Carbonylsauerstoffatome ersetzt sind, so leicht in die Componenten zerfallen könnte, wie das bei der Chelidonsäure der Fall ist (man denke an die Phtaleïne); doch hiervon abgesehen.

Weiter soll durch jene Formel auch der Uebergang der

Chelidonsäure in Oxypyridindicarbonsäure, oder des Pyrokomans in Oxypyridin erklärt werden, was nach Lieben und Haitinger durch folgende Formeln auszudrücken sein würde:



Ist nun durch diese Formel der Vorgang wirklich erklärt? Derjenige, welcher die Constitution einer Verbindung für gefunden hält, sobald die Atome derselben in einer bestimmten Reihenfolge nach ihren Valenzen mit einander verbunden sind, wird diese Frage bejahen, nicht aber derjenige, dem die Erklärung einer Verbindung oder eines Vorganges mit der Auffindung von Analogien beginnt. Die Erklärung der Constitution des Alkohols begann mit der Auffindung seiner Analogie mit den Metalloxydhydraten, diejenige des Kakodyls mit der Entdeckung seiner dem „Acetyl" $(CH_3)C$ analogen Zusammensetzung; ebenso wird, auch noch nach der Erkenntniss der Valenz der Atome, für das Phtalid der Anfang einer Interpretation gemacht durch die Erkenntniss seiner Analogie mit den übrigen Anhydriden aromatischer Orthophenylenverbindungen und mit den Lactonen, und über die Chinone wird vielleicht das chemisch analoge Pyromekazon Aufschlüsse liefern.

Wer diesen Gang der chemischen Forschung anerkennt, wird zugeben müssen, dass von einer Erklärung der Umwandlung der Chelidonsäure resp. Komansäure in Pyridinderivate nicht die Rede sein kann, so lange wir noch keine Reaction ausser dieser kennen, mittelst Ammoniak zwei Sauerstoffatome (oder wenn man will, vier Hydroxyle) glatt durch ein Atom Stickstoff und ein Hydroxyl zu ersetzen.

Wer dagegen der andern Ansicht huldigt, dass das Ziel der Forschung nur in der Auffindung der Verbindungsweise der Atome bestehe, der scheint in doppelter Beziehung zu irren. Einmal verkennt derselbe, dass wir noch lange nicht im Stande sind, aus der Anordnung der Atome den chemischen Charakter der Verbindung vorherzusagen; so-

dann täuscht er sich noch in anderem Sinne über den Werth unserer Valenzlehre. Man wird doch nicht behaupten wollen, dass wir heute bereits in Besitz der richtigen Vorstellungen über die Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs, geschweige der übrigen Elemente sind, denn wie viele Verbindungen sind nach der Valenzlehre möglich, aber existiren nicht! Es wird eine spätere vollkommenere Lehre unserer heutigen engere Grenzen ziehen, gerade wie die Valenzlehre gezeigt hat, dass eine Menge der von der Typenlehre für möglich gehaltenen Verbindungen nicht existiren können. (Vgl. die Formel Odling's für Metaphosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO'''\\H'\end{matrix}\right\}O_2''$ neben $\left.\begin{matrix}PO_2'\\H'\end{matrix}\right\}O''$).

Es scheinen mir demnach alle diejenigen Structurformeln ohne Werth zu sein, welche die Reactionen ausschliesslich auf Grund der Sättigungscapacität der Atome zu deuten versuchen, ohne über das Wesen des Vorgangs einen Gedanken zu enthalten, welche, wie die Formel der Chelidonsäure von Lieben und Haitinger, den Uebergang dieser Säure in eine Oxypiridindicarbonsäure lediglich durch Platzwechsel von Atomen nach Aequivalenten interpretiren zu können glauben, ohne irgend einen ähnlichen Vorgang an die Seite zu setzen.

Lieben und Haitinger bezeichnen in den Wiener Monatsheften (4, 275, nicht auch in den Berliner Ber. 16, 1261) ihre Formel als eine vorläufige rationelle, welche nur die Spaltung der Chelidonsäure in Aceton und Oxalsäure ausdrücken solle. Ich halte das nicht für zulässig; denn entweder drückt eine Formel alle bekannten Umsetzungen der Verbindung aus, und dann ist sie die rationelle, oder sie interpretirt nur einen Theil derselben, dann ist sie eben keine rationelle.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Februar 1884.

Studien über Milch;

von

Heinrich Struve.

Zweite Mittheilung.[1])

Mit dem Namen Milch bezeichnen wir bekanntlich die von den Brustdrüsen der Säugethiere abgesonderte weisse oder gelbliche fettreiche Flüssigkeit, welche sich im frischen Zustande durch eine alkalische oder amphotere Reaction auszeichnet und die sich beim Stehen in der Ruhe in Rahm und Magermilch trennt.

Die in der Milch enthaltenen normalen und constanten Bestandtheile befinden sich in derselben entweder im gelösten Zustande, wie ein Theil des Caseïns, das Albumin, Pepton, Zucker und die verschiedenen Salze, oder in einem ungelösten Zustande, wie der grössere Theil des Caseïns, die Glyceride, das Lecithin. Hiernach zerfallen alle Bestandtheile der Mich gleichsam in zwei Gruppen, die durch den dialytischen Process unter Anwendung von Chloroformwasser nicht allein qualitativ, sondern auch quantitativ von einander getrennt und bestimmt werden können.

Von diesen Bestandtheilen bedingen in Sonderheit die Eiweisskörper (Proteïnstoffe) den specifischen Charakter einer jeden Milch und zwar sowohl durch ihre Quantität an und für sich, als auch durch das relative Verhältniss der einzelnen zu einander.

Diese Annahme, die weiter unten durch verschiedene analytische Resultate belegt werden soll, rechtfertigt es, wenn wir zuerst die speciellen und charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Proteïnstoffe der Milch umständlicher nach dem gegenwärtigen Standpunkt unseres Wissens vorführen. Hiermit betonen wir, dass die Untersuchungen über die Proteïnstoffe der Milch nicht als abgeschlossen angesehen werden dürfen; wofür in schlagendster Weise die Arbeiten von Danilevsky, Radenhausen und Hammerstäd sprechen. Auf diese Arbeiten gehen wir hier durchaus nicht näher

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 27, 249.

ein, sondern halten uns an die in der Wissenschaft schon feststehenden Thatsachen und an eigene Beobachtungen über die Proteïnkörper der Milch.

Milchcaseïn.

Das Caseïn befindet sich — wie wir sagten — in der Milch in einem gelösten und in einem ungelösten Zustande und zeichnet sich ganz besonders dadurch aus, dass es aus der Milch durch vorsichtiges Ansäuren mit verdünnter Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt wird. Das so erhaltene Caseïn kann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und durch Behandlung mit Aether mehr oder weniger vollständig entfettet und schliesslich getrocknet werden. Alsdann bildet es eine grauweisse oder gelbliche, hornartige Masse, die nach dem Aufweichen in Wasser blaues Lackmuspapier stark röthet, somit den Charakter einer Säure zeigt. Bei höherer Temperatur erfolgt unter Aufblähen und unter Verbreitung des bekannten Horngeruchs Verkohlung und schliesslich kann die rückständige Kohle vollständig verbrannt werden, so dass nur minimale Spuren einer schwer verbrennbaren Kohle zurückbleiben, in der Phosphorsäure mit Spuren von Kalkerde nachgewiesen werden können. Uebergiesst man ein derartiges Caseïn mit verdünntem Ammoniak, so stellt sich zuerst ein starkes Aufquellen ein, später erst die Auflösung zu einer trüben Flüssigkeit. Dampft man eine derartige Lösung im Wasserbade wieder ein und trocknet den Rückstand bei 100°, so entweicht der ganze Gehalt an Ammoniak unter Hinterlassung des früheren Caseïns dem Gewichte, aber nicht den Eigenschaften nach. War nämlich das Caseïn vor dem Auflösen in Ammoniak vollständig unlöslich in Wasser, so wird es durch das Auflösen in Ammoniak und durch das Eindampfen theilweise in eine in Wasser lösliche Substanz übergeführt, die sich durch eine saure Reaction auszeichnet. Derartige Lösungen verbreiten beim Abdampfen nach der Verflüchtigung des Ammoniaks einen überaus starken Leimgeruch und gelatiniren bei hinreichender Concentration und bei niedriger Temperatur. Durch Essigsäure werden sie

nicht gefällt, durch eine Tanninlösung aber vollständig. In verdünnter Kali- oder Natronlösung quillt das Caseïn zuerst stark auf, später erfolgt vollständige Lösung unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak. Kocht man eine derartige Lösung, so wird die Ammoniak-Entwickelung bedeutend stärker, und wenn nach dem Erkalten die Lösung mit Essigsäure übersättigt wird, so bildet sich ein weisser Niederschlag ohne gleichzeitige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Dieses so dargestellte und charakterisirte Caseïn ist aber meinen Erfahrungen nach keine reine Substanz, sondern ein Gemenge von zwei verschiedenen Proteïnstoffen, die wir in der Folge des bestimmten Unterschiedes wegen mit den Bezeichnungen α-Caseïn und β-Caseïn einführen.

Das α-Caseïn ist in der Milch im gelösten und ungelösten Zustande enthalten. In reinem Zustande und nach dem Trocknen bei 100° ist es in Ammoniak vollständig auflöslich. Die Darstellung desselben aus der Milch werden wir weiter unten umständlicher kennen lernen.

Das β-Caseïn findet sich in der Milch nur in einem ungelösten Zustande. Beim Ansäuren der Milch mit Essigsäure oder bei der freiwilligen Säuerung der Milch scheidet es sich zusammen mit dem α-Caseïn aus und wird von demselben mehr oder weniger maskirt. Das reine β-Caseïn — dessen Abscheidung und Trennung wir ebenfalls weiter unten kennen lernen werden — ist nach dem Trocknen bei 100° in Ammoniak vollständig unlöslich, quillt darin nur überaus stark auf. Zu einer verdünnten Kali- oder Natronlösung verhält es sich ebenso wie das α-Caseïn.

Das β-Caseïn ist nach den bisherigen Erfahrungen in der Milch immer in geringerer Quantität, als das α-Caseïn, enthalten und es wird, wie wir schon sagten, von demselben vollständig maskirt. Hierdurch lässt es sich erklären, wie sich das Vorkommen eines solchen bestimmten β-Caseïns in der Milch bisher den Beobachtungen unter Benutzung des gewöhnlichen Ganges von Milchuntersuchungen entziehen konnte. Erst ein eingehenderes Studium des Verhaltens

von Milch zu Aether beim Schütteln führte nicht allein zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Trennung dieser beiden Caseïnarten von einander.

Milchalbumin.

Das Albumin befindet sich in der Milch nur im gelösten Zustande und lässt sich durch die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser vollständig ausscheiden. Aus den Lösungen wird es durch Essigsäure nicht gefällt bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen erfolgt erst Trübung, später Coagulirung und Ausscheidung in Flocken, so dass die Flüssigkeit klar wird. Nach dem Trocknen bei 100° bildet es eine graue, hornartige Masse, die nach dem Aufweichen in Wasser deutlich sauer reagirt. In Ammoniak erfolgt starke Aufquellung ohne Lösung, in Kali- oder Natronlösung erst Aufquellen, später vollständige Lösung unter Entwickelung von Ammoniak, und versetzt man darauf die Lösung mit Essigsäure im Ueberschuss, so erfolgt eine Ausscheidung unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Milchpepton.

Mit diesem Namen bezeichnen wir denjenigen oder diejenigen Proteïnkörper der Milch, die nach der Abscheidung des Caseïns und des Albumins durch Essigsäure und durch Kochen als leichtlösliche Körper in Lösung bleiben und erst durch eine Tanninlösung niedergeschlagen, getrennt und quantitativ bestimmt werden können. Die näheren Eigenschaften dieser Milchpeptone kennen wir überaus unvollständig, nur wissen wir, dass sie durch Alkohol mit den anderen Proteïnkörpern zusammen niedergeschlagen werden und nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° schwer löslich in Wasser und in verdünntem Ammoniak sind. Aus einer solchen Lösung werden sie durch eine Tanninlösung und Essigsäure wieder niedergeschlagen. Das reine Peptontannat ist leicht und vollständig löslich in Ammoniak und Alkalien. Kocht man eine Lösung desselben in Kali und versetzt es darauf mit Essigsäure im Ueberschuss, so entsteht augenblicklich wieder ein Niederschlag, dabei macht

sich aber keine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas bemerkbar. Sowie aber das Tannat Spuren von Albumintannat enthält, so zeigt sich bei diesem Versuch eine deutliche Schwefelwasserstoffreaction.

Eine eingehende Untersuchung der Milchpeptone ist überaus wünschenswerth.

Wir müssen jetzt das Vorkommen und die Eigenschaften dieser vier Proteïnstoffe in der Milch selbst eingehender verfolgen.

Ueberlassen wir eine frische Milch bei niedriger Temperatur (+ 2° C.) der vollständigen Ruhe in einem Glascylinder oder noch besser in einem Scheidetrichter, so beginnt sofort der Aufrahmungsprocess. Die Milchkügelchen steigen in die Höhe, sammeln sich in den obersten Schichten als Rahm an, der sich durch eine mehr gelbliche Färbung auszeichnet und sich hierdurch in scharfer Weise von der sogenannten Magermilch abgrenzt. Dieses Aufsteigen der Milchkügelchen dauert einige Stunden lang und ist als abgeschlossen anzusehen, sobald die Rahmschicht nicht mehr an Volum zunimmt.

Jetzt können wir aus dem Scheidetrichter die Magermilch ablassen, so dass der Rahm in möglichst reinem Zustande zurückbleibt. Betrachten wir darauf eine Probe dieses Rahms unter dem Mikroskope, so zeigen sich die Milchkügelchen in ihrer unveränderten äusseren Form, wie in der ganzen Milch, nur mit dem Unterschiede, dass die Milchkügelchen von grösserem Durchmesser in grösserer Zahl vorhanden sind. Dieses hat seinen natürlichen Grund darin, dass der Rahm vorzüglich von den grössten Milchkügelchen gebildet wird, die durch den grösseren Gehalt an Butter specifisch leichter, den mechanischen Widerstand in der Milchflüssigkeit am leichtesten überwinden, emporsteigen und sich auf der Oberfläche ansammeln. Dem entsprechend zeigt eine Probe der Magermilch unter dem Mikroskope Milchkügelchen von kleinerem und mehr gleichem Durchmesser und nur selten finden sich zwischen diesen grössere Formen derselben.

Aus diesen einfachen Beobachtungen ziehen wir den

Schluss, dass immer nur ein bestimmter Theil der Milchkügelchen den Rahm der Milch bildet, wobei die Dauer des Aufrahmungsprocesses bei hinreichend niedriger Temperatur, ob während 24 oder während 72 Stunden, von keinem bemerkbarem Einflusse ist.

Eine Erklärung dieser Thatsache finden wir, wenn wir diese Erscheinungen des Aufrahmungsprocesses mit denjenigen verbinden, die uns beim Schütteln von Milch, Rahm und Magermilch mit Aether entgegentreten. Auf diese interessanten Erscheinungen habe ich schon in meinem ersten Aufsatz „Studien über Milch“ [1]) hingewiesen, doch nicht in hinreichender Ausführlichkeit, so dass ich jetzt auf dieselben noch näher eingehen muss.

Wenn wir ganze Milch in einem Scheidetrichter mit einem Ueberschuss von Aether schütteln, so tritt sehr bald eine starke Gallertbildung ein, wodurch sich das Volum der Milch überaus vergrössert. Ueberlässt man das Ganze der Ruhe, so trennen sich mit der Zeit 3 Schichten ab. Zu unterst eine Milchschicht, dann eine helle Gallerte und schliesslich eine ungefärbte Aetherschicht. Giessen wir den klaren Aether ab und verdampfen ihn, so hinterlässt er nur eine geringe Menge Butter. Diese einfache Thatsache weist schon darauf hin, dass die Butter nicht in einem freien Zustande in der Milch enthalten sein kann.

Geben wir jetzt zum Inhalt im Scheidetrichter Wasser und schütteln wieder um, so sammelt sich in der Ruhe eine wässrige Milch unten an, darauf die Gallerte und oben der Aether, der aber eine mehr gelbliche Färbung durch einen grösseren Gehalt an Butter angenommen hat. Nach einiger Zeit der Ruhe — am besten nach 24 Stunden — können wir die wässrige Milch ablassen und später von oben den klaren Aether abgiessen. Schütteln wir darauf den Rückstand im Scheidetrichter wieder mit Wasser und Aether aus, so sinkt die Gallertschicht bedeutend zusammen, während sich das Wasser, wie der Aether schwächer tingiren. Nach gehörigem Abstehen kann man wieder die Milchlösung

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 249 (1883).

ablassen und den Aether abgiessen und wenn wir ein derartiges Ausschütteln der Gallerte einige Mal wiederholen, so bleibt das Waschwasser schliesslich fast ganz farblos und hinterlässt nach dem Abdampfen nur Spuren eines Rückstandes, der bei höherer Temperatur sich vollständig verbrennen lässt; ebenso enthalten die letzten Aetherauszüge auch nur Spuren von Butter.

Schütteln wir in gleicher Weise süssen frischen Rahm im Scheidetrichter mit Aether, so erfolgt nur eine unbedeutende Gallertbildung. Geben wir dann noch etwas Wasser hinzu und schütteln wieder, so scheidet sich in der Ruhe unten eine blaue Milch ab, dann eine Gallertschicht und oben der schon gelblich gefärbte Aether. Lassen wir die blaue Milch ab und geben frisches Wasser hinzu, schütteln um, so bildet sich wieder eine blaue Milch, die Gallertschicht wird geringer, während der Aether noch stärker gelb gefärbt erscheint. Setzen wir eine derartige Behandlung mit Wasser einige Mal fort, so hinterbleibt schliesslich nur eine geringe Gallertschicht, die sich bei einer weiteren Behandlung mit Wasser und Aether nur überaus unbedeutend verringert.

Somit sehen wir, dass die den Rahm bildenden Milchkügelchen durch die gleichzeitige Behandlung mit Wasser und Aether in eine wässrige Milch, eine Gallerte und in eine Lösung von Butter in Aether zerfallen, somit dieselben Erscheinungen zeigen, die wir unter denselben Umständen an der ganzen Milch beobachteten.

Behandeln wir die vom Rahm abgelassene Magermilch ebenso in einem Scheidetrichter mit Aether, so erfolgt hier sehr bald eine überaus starke Gallertbildung. Lassen wir abstehen, so können wir nach einiger Zeit die sich unter der Gallerte angesammelte Milchflüssigkeit ablassen. Und geben wir darauf zur rückständigen Gallertmasse Wasser und Aether, so lässt sich dieselbe auswaschen ohne dabei an Volum zu verlieren und bei einer Prüfung des Aethers finden wir in demselben immer nur Spuren von Butter.

Schliesslich haben wir noch die von der Gallerte abgelassene Milchflüssigkeit in gleicher Art mit Wasser und

Aether auszuschütteln, wobei wir finden, dass dieselbe eine milchartige Flüssigkeit giebt, keine Gallerte weiter bildet und dass durch Aether beim Schütteln auch nicht einmal Spuren von Butter ausgezogen werden.

Somit sehen wir, dass, wie frische Milch, ebenso auch der Rahm und die Magermilch durch eine Ausschüttelung mit Wasser und Aether in eine fettfreie milchige Flüssigkeit — entfettete Milch —, in eine in Wasser und Aether unlösliche Gallertmasse und in Butter, die sich in Aether auflöst, zerlegt werden können.

Diese hingestellten Thatsachen müssen wir jetzt durch bestimmte Versuche belegen, durch welche sich in der Folge die Gründe, die uns zur Annahme eines α- und β-Caseïns veranlassten, herausstellen und ferner die Bedeutung und Vertheilung der oben genannten 4 Proteïnstoffe in der Milch zeigen werden.

In dieser Absicht müssen wir den Aufrahmungsprocess einer Milch in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht eingehender verfolgen und zwar durch Vorführung einzelner Versuche.

Erster Versuch.

Frische Kuhmilch — Magermilch — die eine Stunde nach dem Melken unter möglichster Vermeidung eines Schüttelns ins Laboratorium gebracht wurde, zeigte bei schwach alkalischer Reaction ein specifisches Gewicht = 1,035 und 4,0 % Butter nach Feser.

Die chemische Analyse dieser Milch ergab:

Butter	4,01 %
Caseïn	2,35 „
Albumin	0,50 „
Pepton	0,38 „

Die quantitative Bestimmung der übrigen Bestandtheile, wie des Zuckers, der Asche und der Summe der festen Körper, wurde hier, wie in den meisten weiter unten folgenden Analysen, unterlassen, da dieselben, wie es schien, für die uns vorliegenden Erscheinungen augenblicklich von keiner Bedeutung sein konnten.

Von dieser Milch wurden 500 Cc. = 517,5 Grm. in

einem Scheidetrichter, der auch oben durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen werden konnte, zum Aufrahmen bei einer Temperatur + 3° C. während 24 Stunden der vollständigen Ruhe überlassen. Die Flüssigkeitsäule im Scheidetrichter betrug 14 Cm. Nach 24 Stunden betrug die Rahmschicht 16,56 %, und da dieselbe sich in 12 ferneren Stunden der Ruhe durchaus nicht mehr vergrösserte, so wurde die Magermilch abgelassen.

Diese Magermilch mit schwach alkalischer Reaction und einem spec. Gewicht = 1,039 enthielt:

Butter	0,427 %
Caseïn	2,35 „
Albumin	0,56 „
Pepton	0,31 „

Da wir soeben sahen, dass die Milch aus 83,44 % Magermilch und 16,56 % Rahm besteht, so vertheilen sich die für die Zusammensetzung der ganzen Milch gefundenen Werthe in folgender Weise:

	In 83,44 Magermilch	16,56 Rahm
Butter	0,36	3,65
Caseïn	1,96	0,39
Albumin	0,47	0,03
Pepton	0,26	0,12

Danach müssen in 100 Rahm enthalten sein:

Butter	22,04 %
Caseïn	2,35 „
Albumin	0,18 „
Pepton	0,73 „

Die directe Analyse des Rahms ergab:

Butter	23,04 %	
Caseïn }	2,10 „	1,60
Albumin }		0,30
Pepton	0,98 „	

somit eine Bestätigung der aus der Analyse der Magermilch abgeleiteten Werthe.

Ein bestimmtes Volum der Magermilch wurde darauf in dem Scheidetrichter mit Aether geschüttelt. Es trat eine starke Gallertbildung ein, die sich in der Ruhe vollständig von der wässrigen Milch absonderte, so dass diese abge-

lassen werden konnte. Es ergaben sich dabei aus 100 Magermilch:

90 Theile entfetteter Milch
10 „ in Form von 75 Cc. Gallerte.

Die so erhaltene dünne Milch zeigte bei schwacher alkalischer Reaction das spec. Gewicht = 1,020 und unter dem Mikroskope untersucht, liessen sich in derselben keine Milchkügelchen mehr erkennen, sondern nur überaus kleine Molekularkörperchen, deren Grösse nicht näher bestimmt werden konnte.

Eine Probe dieser Milch wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt, wobei durchaus keine Gallertbildung sich einstellte und als nach dem Abstehen der klare Aether abgegossen und verdunstet wurde, so hinterblieb kein Rückstand, als Beleg dafür, dass diese wässrige Milch vollständig entfettet war.

Auf Zusatz von Lablösung und bei Erwärmung bis gegen 40° C. gerinnt diese Milch vollständig. Durch vorsichtiges Ansäuren mit Essigsäure wird aus dieser Milch das Caseïn vollständig niedergeschlagen.

Durch die Analyse wurde in dieser Milch gefunden:

Butter	— %
Caseïn	2,57 „
Albumin	0,51 „
Pepton	0,28 „
Zucker	3,98 „

Da aus 83,44 Grm. Magermilch 75,09 Grm. entfettete Milch und 8,37 Grm. in Form von 63 Cc. Gallerte erhalten worden waren, so ergiebt sich aus einer Zusammenstellung obiger analytischer Resultate folgende Vertheilung der in der Magermilch gefundenen Bestandtheile; auf

	75,09 Grm. entfettete Milch	8,35 Grm. Gallerte
Butter	—	0,36
Caseïn	1,93	0,03
Albumin	0,38	0,09
Pepton	0,21	0,05

Nach dem Ablassen der entfetteten Milch wurde ein Theil der rückständigen Gallertmasse mit 300 Cc. Wasser

ausgeschüttelt und darauf der Ruhe überlassen. Nach 24 Stunden hatte die Gallerte sich wieder vollständig abgeschieden, so dass die unten angesammelte milchige Flüssigkeit abgelassen werden konnte. Ein derartiges Auswaschen der Gallerte wurde 3 Mal wiederholt, so dass schliesslich die Waschwasser nur überaus schwach milchig tingirt waren und nach dem Ablassen und Eindampfen im Wasserbade nur unbedeutende Spuren eines Rückstandes hinterliessen, die beim Glühen leicht und vollständig verbrannten.

Die im Scheidetrichter rückständige Gallerte wurde darauf in ein Becherglas gegeben und im Wasserbade einer Temperatur von + 60° so lange ausgesetzt, als sich durch den Geruch noch Spuren von Aether bemerkbar machten. Die letzten Antheile von Aether waren erst nach mehrstündigem Erwärmen und Umschütteln verflüchtigt und als nach dem Erkalten der Rückstand untersucht wurde, so bildete er eine regenerirte Magermilch mit den gewöhnlichen Milchkügelchen bei neutraler Reaction. Durch Zusatz von Lablösung konnte keine Gerinnung hervorgerufen werden, doch dieser Versuch kann nicht als massgebend hingestellt werden, da derselbe vielleicht mit einer zu sehr verdünnten regenerirten Milchlösung unternommen worden war.

Schüttelt man eine solche Milch nach dem Erkalten wieder mit Aether, so stellt sich die Gallerte wieder her, nur in einem geringeren Massstabe, und wenn man darauf nach dem Abstehen den klaren Aether abzieht und verdunstet, so erhält man als Rückstand wieder kleine Antheile Butter. Eine Probe der Gallerte zeigt unter dem Mikroskope ausser den grossen Zellen noch einzelne zusammengeschrumpfte hyaline Massen, die sich auf Zusatz von verdünnter Jodlösung gelblich färben.

Aus diesen Erscheinungen folgern wir, dass diese Gallerte aus Milchzellen gebildet wird, die unter der Einwirkung von Aether überaus stark aufquellen und beim Verdunsten des Aethers zum grössten Theile ihre frühere Form wieder annehmen, während andere zerplatzten, und in Folge davon die Zellenhüllen als mehr unelastische, amorphe, hyaline Massen zurückbleiben, während sich der Inhalt dieser zer-

platzten Zellen im Wasser und im Aether auflöst. Als Folge davon finden wir im Aether wieder grössere Spuren von Butter. Unterwerfen wir eine aus der Gallerte durch vorsichtiges Verdunsten des Aethers wieder hergestellte Milchflüssigkeit dem dialytischen Process, so diffundiren kleine Antheile von Pepton, Zucker, verschiedenen Salzen und Spuren von Albumin, während in der Blase das Caseïn mit der Butter zurückbleibt.

Zur quantitativen Analyse wurde eine solche Milchflüssigkeit erst mit Wasser verdünnt und darauf mit 2 % Essigsäure tropfenweise angesäuert. Es erfolgte augenblicklich eine stärkere Trübung, nach einiger Zeit eine sichtbare Ausscheidung, doch immerhin selbst nach längerem Stehen keine vollständige Trennung und Klärung, so dass von der unmittelbaren Filtration abgestanden werden musste. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag wurde in einem tarirten Platintiegel im Wasserbade auf ein geringeres Volum eingedampft, darauf im Tiegel mit Alkohol und Aether behandelt, die Auszüge durch ein tarirtes Filter gegeben, abgedampft, und der so erhaltene Rückstand, da er sich nach dem Trocknen bei 100° in Aether wieder vollständig auflöste, dem Gewichte nach als Butter bestimmt.

Der im Tiegel unlösliche Rückstand, ebenso wie das Filter, wurden nach dem Trocknen bei 100° mit Wasser behandelt, welches nur Spuren von essigsaurer und phosphorsaurer Kalkerde, wie von Pepton und Zucker auszog. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde zuerst bei 100° getrocknet, gewogen und darauf mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es erfolgte hierbei ein überaus starkes Aufquellen des Rückstandes, während sich nur Spuren auflösten. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wurde nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° dem Gewichte nach bestimmt, während das in Ammoniak Aufgelöste durch directes Abdampfen bestimmt werden konnte. Es ergaben sich dabei:

Butter	0,417
Caseïn in Ammoniak löslich	0,016
Caseïn in Ammoniak unlöslich mit Spuren von Albumin	0,085
Pepton, Zucker	0,031

Um diese Resultate mit denjenigen vergleichen zu können, die wir oben aus den Analysen der Magermilch und der entfetteten Milch abgeleitet hatten, müssen wir sie auf dieselbe Quantität Butter berechnen und erhalten dann:

Butter	0,36
Caseïn löslich in Ammoniak	0,04
Caseïn unlöslich in Ammoniak mit Albumin	0,07
Pepton	0,03

Diese Zahlen stimmen so gut überein, wie man das bei derartigen Untersuchungen nur wünschen kann.

Gleichzeitig mit diesem Versuch wurden 122 Ccm. der entfetteten Milch, deren chemische Zusammensetzung wir soeben aufgeführt haben, der Dialyse in Chloroformwasser unterworfen.

Erst nach achtmaliger Erneuerung des Chloroformwassers konnte in dem Abdampfungsrückstande von 200 Ccm. Diffusat die Gegenwart von Zucker nicht mehr nachgewiesen werden. Im Ganzen waren 9600 Ccm. Diffusat erhalten, in welchen Caseïn, Albumin, Pepton und Zucker nachgewiesen werden konnten. Der Blaseninhalt betrug nur 87 Ccm., somit waren im Verlauf der Dialyse 35 Ccm. Wasser zugleich mit den anderen Bestandtheilen ausgetreten. Eine Probe dieses Blaseninhaltes wurde bei einer Temperatur von 50° C. mit einem Tropfen einer Lablösung versetzt, wodurch eine sofortige Gerinnung sich einstellte.

Um diesen dialytischen Process quantitativ verfolgen zu können, wurden in einem besonderen Versuch 22,5 Gr. entfetteter Milch genommen. Die Diffusate waren vollständig klar; nach fünfmaligem Wechsel des Chloroformwassers konnte der Versuch als abgeschlossen angesehen werden. In den ersten beiden Diffusaten erfolgte auf Zusatz von verdünnter Essigsäure eine Trübung und später eine Ausscheidung von Caseïn, während die folgenden drei Diffusate durch Essigsäure nicht mehr getrübt wurden. Aus diesem Grunde wurden die Diffusate 1 und 2 und ebenso die späteren 3, 4, 5 zusammen untersucht. Es ergab sich dabei aus den Diffusaten

	1 u. 2 = 800 Ccm.	3, 4 u. 5 = 1130 Ccm.
Casein	0,030	—
Albumin	0,051	0,014
Pepton	0,064	0,067

Nach Abschluss der Dialyse betrug der Blaseninhalt nur 15,8 Gr., demnach waren 8,7 Wasser ausgetreten. 9,5 Gr. dieses Rückstandes wurden zuerst in einem Stöpselglase mit Aether geschüttelt. Es erfolgte durchaus keine Gallertbildung, noch konnten Spuren von Butter im Aether nachgewiesen werden. Durch gelindes Erwärmen bis auf 30° und unter Mithülfe eines Stromes von Kohlensäure wurde der Aether abgedunstet und darauf durch Zusatz von verdünnter Essigsäure das Casein gefällt, das sich rasch und vollständig absetzte, und in bekannter Weise = 0,280 Gr. bestimmt wurde.

Die vom Casein abfiltrirte klare Flüssigkeit wurde darauf in einer Platinschale im Wasserbade erhitzt. Es stellte sich dabei eine Trübung ein, doch selbst nach weiterem Eindampfen bildete sich kein Niederschlag, den man für Albumin nehmen konnte; im Gegentheil, nach dem Erkalten klärte sich die Flüssigkeit vollständig auf. Deswegen wurde die Flüssigkeit in einem tarirten Tiegel zum Trocken verdunstet und nach dem Trocknen bei 100° das Gewicht des Rückstandes zu 0,076 Gr. bestimmt. Dieser Rückstand zeigte eine rein weisse Farbe und verbreitete selbst in der Wärme durchaus nicht den charakteristischen Milchgeruch. In Wasser löste er sich zum Theil auf, so dass das Unlösliche auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und zu 0,045 Gr. bestimmt werden konnte. Das Filtrat gab nach dem Abdampfen und Trocknen einen Rückstand = 0,026 Gr., der nach dem Glühen 0,002 Gr. einer weissen, schwach alkalisch reagirenden Asche hinterliess, in der Kalkerde mit Spuren von Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten. Stellen wir jetzt die Resultate dieses dialytischen Versuches in mehr übersichtlicher Weise zusammen, so haben wir aus 22,5 Gr. entfetteter Milch:

	in 22,2 Grm.		oder 100 Thln. entfett. Milch	
	in Diffusat	Rückstand	Diffusat	Rückstand
Caseïn	0,030	0,406	0,13	1,80
Albumin	0,065	—	0,29	—
Pepton	0,131	—	0,58	—
Rückstand	—	0,110	—	0,49
	0,226	0,516	1,00	2,29

während wir in den Analysen der entfetteten Milch gefunden hatten:

Caseïn	2,57 %
Albumin	0,51 „
Pepton	0,25 „
	3,33 %

Die Summen dieser Zahlen stimmen gut überein, die Einzelbestimmungen dagegen zeigen in die Augen fallende Unterschiede. Zur Erklärung derselben können wir nur darauf hinweisen, dass sowohl das Caseïn, als auch das Albumin in Wasser nicht vollständig unlöslich sind und deswegen aus sehr verdünnten Lösungen durch Essigsäure und durch Kochen nicht vollständig gefällt werden können. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass Lösungen von Caseïn und Albumin durch längeres Kochen tiefer eingreifende Zersetzungen erleiden und in peptonartige, in Wasser leicht lösliche Verbindungen übergehen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung noch wenig untersucht worden sind. Auf diese Erscheinungen haben wir schon früher hingewiesen. Zum Schluss stellen wir die soeben mitgetheilten analytischen Resultate in mehr übersichtlicher Weise zusammen, wonach 100 Milch mit 4,01 % Butter bestehen aus:

- 16,56 Rahm mit
  - 3,65 Butter
  - 0,37 α-Caseïn
  - 0,03 β-Caseïn
  - 0,03 Albumin
  - 0,12 Pepton
- 83,44 Magermilch mit 0,36 Butter oder aus
  - 8,35 in Form von 62,6 Ccm. Gallerte mit
    - 0,36 Butter
    - 0,01 α-Caseïn
    - 0,02 β-Caseïn
    - 0,09 Albumin
    - 0,05 Pepton
  - 75,09 entfetteter Milch mit
    - 1,83 α-Caseïn
    - 0,10 α-Caseïn, trennbar durch die Dialyse.
    - 0,38 Albumin
    - 0,21 Pepton

und somit enthält diese Milch:

2,31 % α-Caseïn
0,05 „ β-Caseïn
0,50 „ Albumin
0,38 „ Pepton.

Zweiter Versuch.

Zwei Liter frischer Morgenmilch waren ins Laboratorium gebracht worden. Bei der Prüfung dieser Milch mit dem Lactometer von Feser ergaben sich 4 % Butter bei amphoterer Reaction und bei einem specifischen Gewicht = 1,033. Eine Probe von 100 Ccm. dieser Milch gab nach zwölfstündigem Stehen bei + 16° C. 12,8 % Rahm, und 10 Ccm. Milch, mit 40 Ccm. Aether geschüttelt, sonderten 7 Ccm. entfetteter Milch und 3 Ccm. in Form von 20 Ccm. Gallerte ab.

Mit dieser Milch wurden folgende zwei Versuche ausgeführt.

A.

600 Ccm. Milch wurden im Scheidetrichter zum Aufrahmen bei + 15° C. hingestellt. Nach 24 Stunden liess sich überaus scharf die Grenze zwischen Rahm und Magermilch bezeichnen.

Es wurden aus dem Scheidetrichter 5 Ccm. Magermilch in einen Mischcylinder abgelassen und in demselben mit 20 Ccm. Aether geschüttelt. Es trat nur eine unbedeutende Gallertbildung ein und nach 24 Stunden des Abstehens konnten im Cylinder 5 Ccm. Magermilch und 1 Ccm. Gallerte bestimmt werden.

Nach dem Abstehen wurde der klare Aether so viel als möglich abgegossen und verdunstet, wobei nur Spuren von Butter zurück blieben. In gleicher Weise wurden 5 Ccm. Rahm mit 20 Ccm. Aether geschüttelt. Es ergaben sich 3 Ccm. einer dicken Milchmasse und 2 Ccm. einer Gallerte, während der Aether sich gelblich gefärbt hatte und aus 19 Ccm. dieses Aethers 0,966 Gr. oder 5,080 % Butter erhalten wurden.

Die Milch im Scheidetrichter blieb unter denselben Ver-

hältnissen noch 24 Stunden stehen; die Rahmschicht nahm nicht zu. Beim Oeffnen des Stöpsels machte sich ein säuerlicher Geruch bemerkbar, die Milch reagirte deutlich sauer, somit war der Säuerungsprocess eingetreten. Die Magermilch konnte vollständig abgelassen werden.

Aus 600 Ccm. Milch wurden erhalten:

Rahm	76 Ccm.	oder	12,66 %
Magermilch	524 „	„	87,34 „

ein Resultat, das vollständig mit dem Versuch im Kleinen übereinstimmt. 16,5 dieses Rahmes wurden nach dem Schütteln mit Aether im Ueberschuss mit Wasser verdünnt und durch Essigsäure gefällt. Die Ausscheidung des Caseïns erfolgte überaus rasch und vollständig, so dass schon nach einigen Stunden zur Filtration geschritten werden konnte. Das Caseïn wurde auf einem Filter gesammelt, erst mit Wasser ausgewaschen, dann zu wiederholten Malen mit Aether behandelt, wobei keine vollständige Lösung erfolgte, so dass das α-Caseïn und das β-Caseïn bestimmt werden konnten. Aus der vom Caseïn abfiltrirten klaren Flüssigkeit wurde durch Kochen das Albumin ausgeschieden, und schliesslich wurde durch Abdampfen die Summe des Peptons, Zuckers etc. bestimmt. Hiernach wurde gefunden:

	in 16,5 Ccm. Rahm		
α-Caseïn	0,189 Grm.	oder	1,14 %
β-Caseïn	0,009 „	„	0,05 „
Albumin	0,040 „	„	0,24 „
Rückstand	0,590 „	„	3,58 „

Eine andere Portion des unter denselben Umständen gesäuerten Rahms wurde im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt, wobei sich augenblicklich eine theilweise Ausscheidung des Caseïns bei unbedeutender Gallertebildung einstellte. In der Ruhe sonderten sich vier verschiedene Schichten ab; unten eine bläuliche, wässrige Milch, dann eine dicke Caseïnmasse, darauf die Gallerte und oben der durch einen grösseren Buttergehalt gelblich gefärbte Aether. Nach hinreichendem Abstehen wurde die milchige Flüssigkeit abgelassen und darauf der Rückstand im Scheidetrichter noch vier Mal mit Wasser ausgeschüttelt, das schliesslich nur

Spuren organischer Verbindungen auflöste. Nach dem Ablassen des Wassers wurde der gelblich gefärbte Aether abgegossen und der Rückstand noch fünf Mal mit neuen Portionen Aethers ausgeschüttelt. In allen Aetherauszügen liessen sich immer grössere Quantitäten Butter durch Verdampfung nachweisen. Schliesslich wurde die rückständige Caseïn- und Gallertmasse in ein grösseres Becherglas gegeben und leicht bedeckt an der Luft so lange bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, bis der Aether möglichst vollständig verdunstet war. Die rückständige Masse wurde mit Wasser aufgerührt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wodurch schnell eine vollständige Ausscheidung des Caseïns erfolgte, das auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und durch vielfältige Behandlung mit Aether entfettet, dann getrocknet und schliesslich gewogen werden konnte.

1,936 Gr. dieses Caseïns wurden in einem Becherglase mit 150 Ccm. verdünntem Ammoniak behandelt. Es erfolgte nach und nach eine überaus starke Aufquellung bei theilweiser Lösung. Das Nichtgelöste setzte sich nur überaus langsam ab, doch immerhin konnte nach 72 Stunden die klare Caseïnlösung mit einer Pipette abgenommen werden. Der Rückstand wurde darauf noch vier Mal in gleicher Weise mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und schliesslich auf einem tarirten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

Die ammoniakalischen Caseïnlösungen wurden in einem tarirten Platintiegel abgedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Hiernach wurde gefunden, dass die 1,036 Grm. Caseïn bestanden aus

0,916 Grm. α-Caseïn
0,145 „ β-Caseïn
1,061 Grm.

B.

700 Ccm. Milch gaben bei + 2° C.

	nach 24 Stdn.	nach 48 Stdn.
Rahm	14,3 %	15,7 %
Magermilch	87,7 „	84,3 „

5 Ccm. der aus dem Scheidetrichter abgelassenen Magermilch gaben nach dem Schütteln mit 20 Ccm. Aether

5 Ccm. entfetteter Milch
1 „ Gallerte,

somit dieselben Resultate, wie im Versuch A.

5 Ccm. Rahm ebenso mit 20 Ccm. Aether geschüttelt, gaben

3,3 Ccm. einer dicken Milchmasse,
1,7 „ in Form von 8,8 Ccm. Gallerte,

während der Aether eine gelbliche Färbung angenommen hatte. 12 Ccm. dieses Aethers gaben nach dem Verdunsten 0,623 Gr. oder 5,19 % Butter, somit eine Bestätigung des Versuches A. Als darauf nach einem Zusatz von 10 Ccm. Wasser der Inhalt wieder sorgfältig umgeschüttelt wurde, so sonderten sich später in der Ruhe 15 Ccm. einer flüssigen, blauen Milch ab, während sich oberhalb derselben 1,5 Ccm. Gallerte ansammelten. Die weitere Analyse dieses Rahmes führte zu folgenden Bestimmungen

	in 5 Ccm. Rahm		
α-Caseïn	0,105	Grm. oder	2,10 %
β-Caseïn	0,005	„ „	0,10 „
Albumin	0,012	„ „	0,24 „
Rückstand	0,283	„ „	5,66 „
Butter	1,059	„ „	21,18 „
			29,28 %

Im grossen Scheidetrichter blieb die Mich noch weitere 24 Stunden bei derselben niedrigen Temperatur stehen. Die Rahmschicht nahm nicht mehr zu und bei der Prüfung zeigte der Rahm ebenso wie die Magermilch eine entschieden amphotere Reaction. Die Magermilch wurde nun abgelassen, wobei gleich die ersten 10 Ccm. in einem besonderen Mischcylinder gesammelt wurden; ebenso wurden auch von den letzten Portionen Magermilch wieder 10 Ccm. getrennt gesammelt. Beide Proben wurden darauf mit 40 Ccm. Aether gleich lange geschüttelt und als Folge davon ergaben sich nach dem Abstehen aus den Proben

	unten	oben
entfetteter Milch	10 Ccm.	9 Ccm.
Gallerte	2 „	8 „

Wir führen hier nur die Resultate an, um später auf die Bedeutung derselben zurückzukommen.

Der im Scheidetrichter rückständige Rahm wurde mit 300 Ccm. Aether versetzt und umgeschüttelt. Es erfolgte eine unbedeutende Gallertebildung, während der Aether eine stärkere gelbliche Färbung annahm. Nach dem Abstehen wurde der Aether so viel als möglich abgegossen, und als darauf der Rückstand mit einem Ueberschuss von Wasser und frischem Aether ausgeschüttelt wurde, so sonderte sich unten eine blaue Milch ab, während sich oberhalb derselben die Gallerte in mehr compacter Form ansammelte. Nach hinreichendem Abstehen wurde die wässrige Lösung, wie der klare Aether, abgelassen, und wieder reines Wasser und Aether aufgegeben. In dieser Weise wurde das Ausschütteln und Auswaschen der Gallerte so lange fortgesetzt, bis die Waschwässer nur noch eine minimale Trübung annahmen. Nachdem die letzten Quantitäten Waschwasser so vollständig als möglich abgelassen worden waren, wurde der rückständige Inhalt des Scheidetrichters in einen Kolben gegeben, mit Wasser nachgespült und darauf der Inhalt des Kolbens im Wasserbade bei einer Temperatur, die nach und nach bis + 50° C. gesteigert wurde, der Destillation unterworfen. Der freie Aether destillirte über, im Kolben hinterblieb eine milchig trübe Flüssigkeit und auf derselben die Gallerte. Als darauf die Temperatur im Wasserbade bis auf 60° und später sogar bis auf 75° gesteigert wurde, so erfolgte nach und nach die vollständige Verflüchtigung des Aethers, so dass schliesslich im Kolben eine Flüssigkeit zurückblieb, die sich dem äusseren Ansehen nach von einer Magermilch nicht unterscheiden liess. In dieser Flüssigkeit zeigten sich unter dem Mikroskope Milchkügelchen verschiedener Grösse, die von krystallinischen Fettausscheidungen angefüllt waren und zwischen diesen Kügelchen zusammengefaltete Hüllen. Derartige Präparate lassen sich in ausgezeichnetster Weise in Glycerin aufheben.

Die weitere Analyse dieser Flüssigkeit führte zu folgenden Resultaten:

α-Caseïn	0,076
β-Caseïn	0,025
Albumin	Spur
Rückstand nach dem Abdestilliren	0,129
Butter	4,100

100 Ccm. der Magermilch gaben nach dem Ausschütteln mit einem Ueberschuss von Aether und nach dem vollständigen Abstehen 90,1 Ccm. entfetteter Milch und 9,9 Ccm. in Form einer voluminösen Gallerte.

Stellen wir zum Schluss die Zusammensetzung dieser Milch in mehr übersichtlicher Weise zusammen, so haben wir in

100 Ccm. Milch mit 4 % Butter

15,7 Ccm. Rahm — 84,3 Ccm. Magermilch

8,4 Ccm. in Form von Gallerte — 75,9 Ccm. entfett. Milch

Hiernach zeigt diese Milch eine auffallende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung mit der Milch des ersten Versuches, obgleich dieselbe von einer anderen Kuh herstammte.

Dritter Versuch.

Frische Kuhmilch mit amphoterer Reaction zeigte ein specifisches Gewicht = 1,0345 und enthielt nach Feser 5 % Butter.

Diese Milch gab im Aufrahmungsprocess bei + 8° C. und bei der darauf folgenden Ausschüttelung der Magermilch mit Aether folgende Werthe:

Aus 568 Ccm. Milch wurden erhalten

Rahm	58,0 Ccm.	oder	10,21 %
Entfettete Milch	405,2 „	„	71,34 „
Gallerte	104,8 „	„	18,45 „

Die chemische Analyse führte zu folgenden Werthen für die Zusammensetzung der

	ganzen Milch	Magermilch	Rahm
Butter	5,184 %	3,768 %	17,140 %
Caseïn	3,316 „	3,272 „	2,420 „
Albumin	0,124 „	0,260 „	0,156 „
Pepton	0,464 „	0,316 „	0,810 „
Zucker	4,807 „	5,192 „	2,790 „

Hiernach berechnen sich für

	89,79 Magermilch	10,21 Rahm	Summa
Butter	3,343	1,750	5,093
Caseïn	2,938	0,247	3,185
Albumin	0,233	0,015	0,248
Pepton	0,283	0,083	0,366
Zucker	4,462	0,028	4,490

Hieran schliessen sich die Analysen der

	entfetteten Milch	Gallerte
Butter	—	17,653 %
Caseïn	2,334 %	6,899 „
Albumin	0,290 „	0,146 „
Pepton [1])	—	—
Zucker	4,530 „	6,037 „

Mit diesen Zahlen berechnen sich für

	71,34 entfett. Milch	18,45 Gallerte
Butter	—	3,257
Caseïn	1,665	1,272
Albumin	0,207	0,026
Pepton	—	—
Zucker	3,232	1,114

Die Summe dieser Zahlen muss eine Bestätigung der oben angeführten Zahlen für die Zusammensetzung der Magermilch geben und führen wir dieses des Vergleiches wegen aus, so haben wir

Butter	3,257
Caseïn	2,937
Albumin	0,233
Pepton	—
Zucker	4,346

130 Ccm. der Magermilch wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur während 24 Stunden der freiwilligen Säuerung überlassen, darauf im Scheidetrichter mit Aether und Wasser geschüttelt. Es erfolgte eine vollständige Ausscheidung des Caseïns und der Gallerte, so dass nach einiger Zeit das schwach opalisirende Wasser abgelassen werden konnte. Das Auswaschen des Caseïns und der Gallerte mit Wasser wurde so lange fortgesetzt, bis eine grössere Probe

[1]) Die Peptonbestimmung ging durch einen Zufall verloren.

des Waschwassers nach dem Abdampfen nur Spuren eines Rückstandes hinterliess. Alle Waschwasser wurden nach dem Filtriren eingedampft, wobei das Albumin sich ausschied, so dass es später gesammelt und bestimmt werden konnte, während das Filtrat zur quantitativen Bestimmung des Peptons und des Zuckers benutzt wurde.

Das ausgewaschene Caseïn mit der Gallerte wurde zu wiederholten Malen mit grösseren Quantitäten Aether ausgeschüttelt bis schliesslich nur noch minimale Spuren von Butter im Aether nachgewiesen werden konnten. Der Rückstand wurde nun auf einem Filter gesammelt, vorsichtig erst an der Luft, später bei 100° getrocknet und schliesslich dem Gewichte nach bestimmt. Die trockne Masse wurde darauf mit verdünntem Ammoniak behandelt, wobei erst eine starke Aufquellung und später eine theilweise Auflösung erfolgte. Die klare Lösung konnte mit einem Heber vorsichtig abgezogen werden und später das Unlösliche in dieser Weise noch zu verschiedenen Malen mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen werden. Schliesslich wurde das Unlösliche mit Wasser und Aether geschüttelt, wobei eine theilweise Gallertbildung erfolgte, während sich im Aether durch Verdunsten Spuren von Butter nachweisen liessen. Hieraus ergiebt sich in deutlichster Weise, dass sich während des Säuerungsprocesses der Milch ein Theil der Milchkügelchen ohne Veränderung niederschlagen, die selbst während der späteren Behandlung mit Wasser, Aether und durch das Trocknen bei 100° ihre früheren Eigenschaften, nämlich in ammoniakalischem Wasser zu erweichen und beim Schütteln mit Aether eine Gallerte zu bilden, nicht verlieren.

Durch eine wiederholte Behandlung des Caseïns mit verdünntem Ammoniak wurde es möglich, wenn auch nur annäherungsweise, das α-Caseïn vom β-Caseïn zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Unter Einhaltung dieses Ganges der Analyse ergaben sich in 100 Theilen der freiwillig gesäuerten Magermilch

Butter	4,027
α-Caseïn	2,649
β-Caseïn	0,262

Albumin	0,080
Pepton	0,196
Zucker	3,577

Diese Zahlen müssten mit Ausnahme derjenigen des Zuckers mit der oben aufgeführten procentischen Zusammensetzung der Magermilch übereinstimmen. Leider finden aber einige Unterschiede statt, für die ich keine Erklärung habe, da sie nicht auf analytische Fehler hingeschoben werden können.

Vierter Versuch.

In meiner ersten Mittheilung „Studien über Milch" habe ich die chemische Zusammensetzung einer Kuhmilch aufgeführt und durch dieselbe darauf hingewiesen, dass ein Theil des Caseïns in der Milch in ungelöstem Zustande in der Milch enthalten sei. Um für diese Annahme die Belege zu geben müssen wir der Uebersichtlichkeit wegen zuerst noch einmal die chemische Zusammensetzung jener Milch vorführen.

Es waren gefunden in

	100 Milch	82,00 Magermilch	18,00 Rahm
Butter	3,52	0,65	2,87
Caseïn ungelöstes	2,55	2,14	0,40
Caseïn gelöstes	0,07	0,08	—
Albumin	0,38	0,32	0,06
Pepton	0,32	0,30	0,02
Zucker	3,81	3,69	0,12
Salze	0,75	74,82	14,53
Wasser	88,60		
	100,00	82,00	18,00

Von der ganzen Milch wurden 100 Ccm. der Dialyse in Chloroformwasser unterworfen, wobei sich ergaben:

	im 1. Diffusat 400 Ccm.	2. Diffusat 440 Ccm.	3. Diffusat 570 Ccm.
Caseïn	0,044	0,025	—
Albumin	0,036	0,044	0,017
Pepton	0,055	0,041	0,068
Zucker	1,600	1,141	—

Die drei folgenden Diffusate (1850 Ccm.) reagirten überaus schwach sauer, auf Zusatz von Essigsäure stellte sich

erst nach einiger Zeit eine minimale Trübung von Albumin ein. Die Pepton-Bestimmung ging verloren, während der Gehalt an Zucker sich zu 0,032 Gr. ergab.

Die Dialyse wurde jetzt unterbrochen und beim Oeffnen der Blase zeigte sich, dass die rückständige Milch eine dicke, geronnene, stark sauer reagirende Masse bildete. Somit war in der in der Blase rückständigen Milch nach dem dritten Diffusat der Säuerungsprocess eingetreten, hierdurch die vollständige Gerinnung des Caseïn und die saure Reaction der späteren Diffusate. Der Versuch wurde als abgeschlossen angesehen.

Gleichzeitig wurden ebenso 100 Ccm. Magermilch der Dialyse unterworfen und dabei erhalten

	1. 1150 Ccm.	2. 850 Ccm.	3. 860 Ccm.	4. 700 Ccm.	5. Diffusat 710 Ccm.
Caseïn	0,106	—	—	—	—
Albumin	0,322	0,073	—	—	—
Pepton	0,186	0,098	—	—	—
Zucker	4,300	0,215	0,027	Spuren	—

Dieser dialytische Versuch war in zwölf Tagen abgeschlossen, und als jetzt der Blaseninhalt herausgenommen wurde, so stellte er eine neutrale milchige Flüssigkeit (48 Ccm.) dar. Eine Probe dieser Flüssigkeit gelatinirte auf Zusatz einiger Tropfen einer Lablösung bei gelindem Erwärmen nach wenigen Augenblicken. Das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit ergab sich = 1,019.

Ein bestimmtes Gewicht dieser Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser vorsichtig mit Essigsäure angesäuert, wodurch augenblicklich eine vollständige Fällung des Caseïns erfolgte.

Dieses Caseïn wurde gesammelt, ausgewaschen und später mit Aether ausgeschüttelt, so dass das Caseïn und die Butter quantitativ bestimmt werden konnten.

Die vom Caseïn abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, wobei weder eine Trübung noch eine Ausscheidung von Albumin erfolgte; erst als die Flüssigkeit bis auf gegen 100 Ccm. eingedampft war, stellte sich eine deutliche Trübung ein, die aber beim Erkalten wieder vollständig verschwand. Die Flüssigkeit wurde in einem tarirten Platintiegel zur Trockne verdampft, bei 100° getrocknet, dem Gewichte nach bestimmt und schliesslich verbrannt, ausgeglüht, wodurch eine weisse Asche erhalten wurde, die gewogen wurde. Diese Asche von schwach alkalischer Reaction löste sich in verdünnter Salzsäure leicht und vollständig auf und bestand aus Kalkerde und Phosphorsäure. Dieser Analyse nach ergaben sich für 48 Ccm. Blaseninhalt

Butter	0,770
Caseïn	1,968
Rückstand	0,373
Asche	0,136

Verbinden wir diese Werthe mit denjenigen der Diffusate, so ergeben sich für die Zusammensetzung der Magermilch folgende Zahlen

	nach der Dialyse	directe Analyse
Butter	0,770 %	0,792 %
Caseïn, ungelöstes	1,968 „	2,707 „
Caseïn, gelöstes	0,106 „	
Albumin	0,395 „	0,390 „
Pepton	0,284 „	0,366 „
Zucker	4,542 „	4,500 „

Hiermit schliesse ich diese Mittheilung und hoffe in nächster Zeit in ähnlicher Weise meine Studien über die Frauenmilch und über andere Milcharten vorlegen zu können. Aus diesem Grunde unterlasse ich es, schon hier weitere Schlüsse aus den niedergelegten Angaben zu ziehen.

Tiflis, im Januar 1884.

Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs als Kältemittel, über die Temperatur, welche man dabei erhält, und über die Erstarrung des Stickstoffs;

von

S. v. Wroblewski.[1])

Seitdem die Bedingungen, bei welchen der Sauerstoff sich verflüssigt, genau festgestellt worden sind, ist es nicht schwierig, dieses Gas in flüssigem Zustande in grösseren Mengen zu erhalten und bereits seit Anfang October v. J. bediene ich mich des flüssigen Sauerstoffs als Kältemittel.

In grösserer Menge verflüssigt und durch plötzliche Aufhebung des Druckes zum gewaltsamen Sieden gebracht, erstarrt der Sauerstoff nicht wie die flüssige Kohlensäure. Er lässt aber sowohl auf dem Boden des Gefässes, in welchem er enthalten gewesen ist, wie auf dem abzukühlenden Gegenstande, welcher im flüssigen Sauerstoff eingetaucht war, einen krystallinischen Niederschlag zurück. Es muss durch weitere Versuche entschieden werden, ob dieser Niederschlag aus Sauerstoffkrystallen allein besteht oder ob er zum Theil

[1]) Aus dem „Anzeiger“ der k. Akad. d. Wissensch. 1884, No. 1.

oder gänzlich von den möglichen Verunreinigungen des Gases herrührt, da der zu diesen Versuchen benutzte Sauerstoff aus dem Gemische von chemisch reinem, chlorsaurem Kali und Braunstein entwickelt wird. Dieser Niederschlag verschwindet, sobald die Temperatur etwas zu steigen beginnt. Besteht der abzukühlende Gegenstand aus einer Glasröhre, so ist oft die dünne Schicht dieses Niederschlages für den Beobachter sehr störend.

Der zweite Umstand, welcher den Gebrauch des flüssigen Sauerstoffs als eines Kältemittels sehr schwierig macht, ist die Nothwendigkeit, mit ihm in geschlossenen, sehr festen Gefässen zu experimentiren. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, den Sauerstoff im Zustande einer statischen Flüssigkeit unter dem Drucke von einer Atmosphäre zu erhalten. Aus diesem Grunde musste ich die zur Abkühlung bestimmten Gegenstände in die Apparate hineinsetzen, in welchen die Verflüssigung, resp. Ansammlung des flüssigen Sauerstoffs stattfindet, und ich konnte nur von der Kälte Nutzen ziehen, die in dem Augenblicke erzeugt wird, in welchem die ganze, den abzukühlenden Gegenstand umgebende Masse des Sauerstoffs durch plötzliche Aufhebung des Druckes in gewaltsames Sieden geräth. Da diese Apparate nothwendigerweise zum Theil aus Glas construirt worden sind, so ist die beständige Gefahr einer leider von Zeit zu Zeit stattfindenden starken Explosion für den Beobachter sehr unangenehm.

Die Hauptschwierigkeit für das Gelingen der Versuche besteht aber in der zu kurzen Dauer des Siedens des Sauerstoffs und demzufolge in der zu kurzen Dauer der hervorgebrachten Abkühlung.

Um die Temperatur des siedenden Sauerstoffs zu bestimmen, habe ich eine thermoelektrische Messmethode benutzt, welche sich durch grosse Empfindlichkeit auszeichnet nnd alle vor sich gehenden Temperaturänderungen zu registriren gestattet. Die Angaben der benutzten Messvorrichtungen wurden mit denjenigen eines Wasserstoffthermometers zwischen $+ 100^0$ und $- 130^0$ verglichen. Die Natur der Function, welche den Zusammenhang dieser Angaben darstellt, gestattete, als erste Näherung $- 186^0$ für die Temperatur des unter den oben angegebenen Bedingungen zum Sieden gebrachten Sauerstoffs festzusetzen.

Bis jetzt konnte ich der Wirkung dieser Kälte mit Erfolg nur Stickstoff aussetzen. Comprimirt in einer Glasröhre, abgekühlt im Strome des siedenden Sauerstoffs und gleich nachher expandirt, erstarrt dieses Gas und fällt in Schneeflocken nieder, welche aus Krystallen von bemerkenswerther Grösse bestehen.

Ueber quantitative Bestimmung des Morphins im Opium;

von

Dr. von Perger.

Anlass zu den folgenden vorläufigen Mittheilungen gaben sehr differirende Resultate, welche bei der Untersuchung zweier Proben käuflichen Opiums auf den Gehalt an Morphin, nach verschiedenen Methoden durchgeführt, erhalten worden waren.

Aeussere Gründe bewegen mich, meine diesbezüglich gemachten Wahrnehmungen schon jetzt zu veröffentlichen, obgleich die Arbeit noch keineswegs als abgeschlossen angesehen werden kann, und es noch zahlreicherer Resultate bedarf, um ein endgültiges Urtheil gewinnen zu können. Unter den zahlreichen Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium in Vorschlag gebracht wurden, ist die von Herrn E. Merk angegebene, welche auch von den Herren Baur und Finckh empfohlen wurde, eine der besten. In dem grossen Etablissement des Herrn E. Merk in Darmstadt wird dieselbe ausschliesslich angewendet, und sie giebt, wie mir Herr E. Merk mitzutheilen die Liebenswürdigkeit hatte, Resultate, welche mit den Ergebnissen der fabrikmässigen Verarbeitung des Opiums im besten Einklange stehen.

Infolge dessen wurde diese Methode von mir stets angewendet.

Gelegentlich der Untersuchung zweier Proben Opiums, welche von meinem früheren Assistenten, Herrn C. Hornoch nach der genannten Methode durchgeführt wurde, ergaben sich bedeutende Differenzen mit jenen Resultaten, welche nach der Methode der Pharmac. austr. Ed. VI und der von Herrn Dr. Godeffroy verbesserten Hager'schen Methode erhalten wurden.

Diese divergirenden Resultate konnten nicht in der Ungleichheit des Untersuchungsobjectes gelegen sein, und es schien mir nöthig, den Grund dieser Differenzen aufzuklären.

Dazu war es vor Allem nöthig, in den Besitz der Originalmethoden zu gelangen, um an der Hand derselben vergleichende Prüfungen vorzunehmen.

Herr Prof. Dr. Godeffroy hatte die Gefälligkeit, mir den Gang seiner Untersuchungsmethode zu detailliren; derselbe ist folgender:

„Man nimmt 10 Grm. getrocknetes Opiumpulver und knetet es in einer Porzellanschale mit ungefähr 25 Ccm. heissen Wassers gut durch, giebt dann die Masse auf ein leinenes Collatorium, presst aus, bringt den Rückstand wieder in die Reibschale, knetet wieder mit etwa 25 Ccm. heissem Wasser und wiederholt diese Operationen, Kneten und Auspressen so lange, bis das neu hinzugefügte Wasser nicht mehr gefärbt wird. Die collirte Flüssigkeit vermischt man mit einem Brei aus 8—10 Grm. gelöschten Kalkes, kocht 2—3 Mal auf, filtrirt und löst in dem Filtrate so viel Salmiak auf, dass die Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen deutlich nach Ammoniak riecht. Nach 12—24 Stunden ist das Morphin herauskrystallisirt, man bringt es auf ein früher gewogenes Filter, wäscht es mit wenig ammoniakhaltigem Wasser, trocknet und wägt wieder."

Die Methode der Pharmacopoea austriaca Ed. VI ist folgende[1]):

„10 Grm. gepulvertes, getrocknetes Opium werden mit 90 Grm. einer Mischung, bestehend aus 140 Grm. destillirten Wassers und 40 Grm. Salzsäure (12,2 %) digerirt. Mit dem Rest der verdünnten Salzsäure (90 Grm.) wird gewaschen.

Der nach dem Filtriren bleibende und gewaschene Rückstand wird getrocknet, und sein Gewicht bestimmt. Wenn das Opium gut ist, darf letzteres nicht 4,5 Grm. überschreiten. Der salzsauren Lösung werden 20 Grm. gepulvertes Chlornatrium zugemischt und 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag wird durch Decantation und Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und auf dem Filter mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen.

[1]) Siehe Commentar zur österr. Pharmacopöe, III. Bd. (Text der neuen Pharmacopöe) von Dr. F. C. Schneider u. Dr. Aug. Vogel, Seite 136.

Zu den Flüssigkeiten, Filtrat und Waschwasser giebt man Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Die Lösung bleibt 12 Stunden stehen, bis sich das Morphin in Krystallen abscheidet, man decantirt, mischt den Niederschlag mit möglichst wenig destillirtem Wasser, spült in ein Filter, trocknet in einer Porzellanschale und versetzt mit dem gleichen Gewicht einer Mischung, welche aus gleichen Theilen Essigsäure (20,4 %) und destillirtem Wasser besteht; man setzt noch die gleiche Wassermenge hinzu, filtrirt und wäscht das Filter mit ca. 50 Ccm. Wasser. Die Flüssigkeiten dürfen das Gewicht von 70—80 Grm. nicht überschreiten. Dann wird zu dem Filtrat Ammoniak in geringem Ueberschuss gegeben und 12 Stunden stehen gelassen; man sammelt auf gewogenem Filter, wäscht mit 20 Ccm. Wasser und trocknet. Das Minimum muss 1 Grm. betragen."

Infolge meines Ersuchens theilte mir Herr E. Merk seine Methode mit, sie lautet:

„15 Grm. zerschnittenes Opium werden mit 100 Grm. Spiritus von 45 % Gehalt ausgekocht, der Auszug wird durch Filtration vom Rückstand getrennt und der Rückstand nochmals mit 100 Grm. Spiritus von derselben Stärke behandelt; die vereinigten Auszüge werden mit 8 Grm. kryst. Soda versetzt und ohne umzurühren eingedampft. Der erhaltene Abdampfrückstand wird mit 60 Grm. kaltem Wasser aufgeweicht, in einem Cylinderglase decantirt, die klare Flüssigkeit abgegossen und das Ungelöste nochmals mit 30 Grm. kalten Wassers abgewaschen, dann in derselben Weise mit 45 Grm. Weingeist (von 90 % Gehalt) behandelt und schliesslich auf ein Filter gebracht. Die auf dem Filter zurückbleibende, krystallinische Masse trocknet man zwischen Filterpapier ab, löst in einer Mischung von 15 Grm. Essigsäure (bestehend aus 1 Thl. Essigsäure von der Dichte 1,06 und 8 Thln. Wasser) und 15 Grm. destill. Wasser, filtrirt durch dasselbe Filter, auf welchem der Rückstand gesammelt wurde, fällt das Filtrat mit Ammoniak und sammelt nach 12stündigem Stehen den Niederschlag auf einem tarirten Filter, trocknet und wiegt."

Von dem Grundsatze ausgehend, dass eine analytische

Methode nur dann sichere Resultate geben kann, wenn durch unausgesetzte Prüfung, durch qualitative, empfindliche Reactionen die quantitativ zu bestimmende Verbindung bei den analytischen Operationen stets verfolgt wird, dass das erhaltene Produkt, welches gewogen wird, die möglichste Reinheit besitzen muss, stellte ich die nachstehende Methode für die Morphinbestimmung in Opium als Vergleichungsmittel zusammen:

10 bis 20 Grm. des zu untersuchenden Opiums werden in möglichster Vertheilung mit 15 bis 30 Grm. Aetzbaryt[1]) und ca. 150—200 Ccm. Wasser ganz kurze Zeit gekocht; die Lösung wird durch Decantation und Filtriren von dem Rückstande getrennt, und letzterer mit kleinen Mengen heissen Wassers noch einige Male gekocht, bis eine Probe der Lösung, verdunstet, mit Molybdänsäure-Schwefelsäure keine Morphinreaction mehr zeigt. Bei dieser Operation ist ein zu oft wiederholtes Auskochen zu vermeiden, und betragen die Filtrate in der Regel nicht mehr als etwa 400—500 Ccm. Volumen. In diese Lösung, welche alles Morphin enthält, leitet man einen Strom gewaschener Kohlensäure ein, bis die Flüssigkeit mit dem Gase übersättigt ist, und dampft nun die ganze Masse möglichst rasch in einer Schale zur Trockne auf dem Wasserbade ein.

Den erhaltenen Rückstand befeuchtet man mit absolutem Alkohol, löst ihn mittelst eines scharfen Spatels von der Schale los, bringt ihn in einen Glaskolben (nach Erlenmeyer) und extrahirt nun mit kochendem absoluten Alkohol so lange, bis eine Probe desselben, auf einem Uhrglase verdunstet, keine deutliche Morphinreaction mit Molybdän-Schwefelsäure mehr zeigt. Dazu genügen in der Regel ca. 300—400 Ccm. Die klaren alkoholischen Filtrate werden in einem kleinen Kolben (Erlenmeyer) durch Destillation vom Alkohol befreit.[2]) Ist durch wiederholtes Nach-

[1]) Die Anwendung so bedeutender Mengen von Aetzbaryt ist unbedingt nöthig und wird durch die neuen Angaben von D. B. Dott (Aus Chem. and Drugg. d. Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg. 4, 571) begründet.

[2]) Die Extraction gelingt um so rascher, je feiner zertheilt der Eindampfrückstand ist, und diese Zertheilung lässt sich in der Schale

giessen von Alkohol und Destillation das Volum der Lösung ein kleines geworden, so wird der Rest des vorhandenen Alkohols durch Einstellen des Kolbens in ein kochendes Wasserbad vollständig verdampft.

Der im Kolben verbleibende Rückstand ist von gelbbrauner Farbe, harzartig, klebrig; man giesst nun auf denselben ca. 15 Ccm. Wasser, dem man etwas Ammoniak zugefügt hat, und lässt längere Zeit stehen. Die dunkle, harzartige Masse färbt sich lichtbraun und wird fest durch die Aufnahme von Wasser. Die Umwandlung wird durch Rühren und Reiben mit einem, mit Kautschuk versehenen Glasstab befördert. Ist die Masse derart verändert, so wird durch ein kleines, gewogenes Filter decantirt und der fein vertheilte Niederschlag durch wiederholtes Zurückgiessen des Filtrates auf das Filter gebracht; schliesslich wäscht man mit wenig ammoniakalischem Wasser nach. Auch hier sind grössere Flüssigkeitsmengen möglichst zu vermeiden. Das Filter wird bei 40° getrocknet und in einen Glastrichter gebracht, welcher unten geschlossen werden kann. Man übergiesst das Filter mit reinem, alkoholfreiem Chloroform und lässt letzteres mit dem Filterinhalt längere Zeit in Berührung, dann öffnet man den Hahn, lässt das Chloroform ablaufen, giesst eine neue Menge desselben auf und wiederholt die Operation so lange, bis eine Probe des nur wenig mehr gefärbten Extractionsmittels, auf einem Uhrglase verdunstet, der bleibende Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Aetznatronlösung versetzt, nur mehr eine spurenweise Trübung zeigt (3—5 Ccm. der Chloroformlösung genügen zu dieser Probe).

Das Filter wird getrocknet und gewogen; das erhaltene Produkt ist rohes Morphin. Dasselbe muss lichtbraun bis strohgelb gefärbt sein; es enthält kein Narcotin und ist in manchen Fällen[1]) schon so rein, dass es, mit sehr wenig

mit Hilfe eines Pistilles leicht bewerkstelligen. Die Destillation des Alkohols erfolgt am besten durch directes Erhitzen des Kolbens auf einem Drahtnetze.

[1]) Die Reinheit hängt von der Qualität des Opiums und von der exacten Durchführung der Methode ab.

Salzsäure übergossen, sich mit gelber Farbe löst und beim Schütteln die Lösung durch Bildung des salzsauren Salzes sofort krystallinisch erstarrt; ein allmähliges Krystallisiren aus Alkohol liefert reine Morphinkrystalle; sämmtliche Reactionen des Morphins werden erhalten.

Aus einem ägyptischen Opium auf die beschriebene Weise in grösserer Menge erzeugtes Rohmorphin sandte ich Herrn E. Merk in Darmstadt zur Begutachtung ein, und derselbe erklärte es (bis auf Spuren von Narcotin) als rein.

Nicht jedes Opium liefert ein so reines „Rohmorphin" und ist demnach in jedem Falle eine Reinigung desselben durchzuführen; meistens enthält das derart gewonnene Produkt noch: 1) in verdünnter Essigsäure unlösliche Körper, und 2) Verbindungen, welche sich in verdünnter Essigsäure lösen, durch Ammoniak und durch gelbes Blutlaugensalz gefällt werden.

Ich fand, dass die Menge dieser Verunreinigungen stets eine geringe war, und die Differenz in den Gewichten des Roh- und Reinmorphins hauptsächlich durch den bei der Reinigung erfolgenden Verlust an Morphin bedingt ist, welcher in der, auch bei den anderen Methoden in Anwendung kommenden Krystallisation aus Ammoniak zu suchen ist.

Die Reinigung des Rohmorphins erfolgt, indem man das Filter mit dem Rohmorphin mit möglichst wenig, sehr verdünnter Essigsäure übergiesst. (Bei einem Gewicht des Rohmorphins von 1,0—1,5 Grm. genügt eine Mischung von 1,5—2 Ccm. Essigsäure (20 %) und 20—25 Ccm. Wasser.) Um die Lösung des Morphins als Acetat zu fördern, kann man die verdünnte Essigsäure auch erwärmt (30°—50°) anwenden. Man wiederholt das Aufgiessen mit dem Filtrate mehrmals, um alles Morphin zu lösen, wäscht mit 5 Ccm. Wasser nach, und versetzt nun das gelbbraune Filtrat mit einigen Tropfen von Ferrocyankaliumlösung, filtrirt wieder durch dasselbe Filter und wäscht mit ca. 20—25 Ccm. Wasser nach.[1])

[1]) Je grösser die in Anwendung kommenden Wassermengen sind, desto grösser ist der Verlust an Morphin. Diesen Verlust durch eine Correctur zu compensiren, sind Versuche im Gange.

Das gesammte Volumen darf 50—60 Ccm. nicht übersteigen.[1])

Die erhaltene Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und bleibt 24 Stunden sich selbst überlassen; das krystallisirte Morphin wird auf einem getrockneten gewogenen Filter gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, bei 102° getrocknet und gewogen.

Das derart gewonnene Produkt besitzt eine weisse bis strohgelbe Farbe; es löst sich in verdünnter Natronlauge leicht und vollständig auf, mit wenig Salzsäure übergossen erstarrt die Lösung rasch durch die krystallinische Ausscheidung von reinem salzsauren Morphin, aus Alkohol krystallisirt, erhält man die für das reine Morphin charakteristischen Krystalle; mit gelbem Blutlaugensalz entsteht in saurer Lösung keine Trübung; alle für das Morphin charakteristischen Reactionen werden in einer für die Reinheit des Produktes sprechender Form erhalten.[2])

Die gewogene Menge des Produktes auf Procente umgerechnet giebt die Minimalmenge des im untersuchten Opium enthaltenen Morphins an, da durch die Reinigung stets ein Verlust an Morphin erfolgt.

Im Nachstehenden gebe ich einige nach den obengenannten Methoden bei Untersuchung verschiedener Sorten Opium gewonnene Resultate an. Die diesbezüglichen Versuche wurden von mir unter Mithilfe meines Herrn Collegen J. V. Janovsky, der sich mehrfach der Mühe unterzog, die von mir zusammengestellte Methode zu prüfen, im Vereine mit dem Herrn Collegen R. Kämpf, den Herren As-

---

[1]) Sollten die Flüssigkeitsmengen nach der Extraction mit Essigsäure grössere sein, als die angegebenen, so kann auf dem Wasserbade eingeengt werden, jedoch muss dies vor dem Zusatz des Blutlaugensalzes geschehen.

[2]) Bei allen bisher untersuchten Opiumproben gelang es jedesmal ein so reines Produkt zu gewinnen, wenn die angegebenen Bedingungen eingehalten wurden, das Auskochen mit Barytwasser nicht zu weit geführt und die Menge der zum Lösen nöthigen Essigsäure nicht unnöthig vermehrt wurde, wodurch eine spurenweise Lösung der durch Ferrocyankalium fällbaren Körper eintritt.

sistenten C. Hornoch und R. Spängler durchgeführt und spreche ich den genannten Herren für die freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

I. a. Opium mit einem ursprünglichen Wassergehalt von 12,23 % ergab, nach der Methode der Pharm. austriac. Ed. VI untersucht, aus 10,23 Grm. trocknen Opiums 0,427 Grm. eines Produktes, welches sich als sehr unreines Morphin erkennen liess, 4,17 %[1]) (auf Trockenrückstand bezogen).

b. Eine Probe desselben Opiums gab nach der Methode von Hager-Godeffroy: aus 10,425 Grm. trocknen Opiums 0,17 Grm. Morphin = 1,63 %.[2]) Das erhaltene Produkt war in Salzsäure mit brauner Farbe löslich, gab aber alle charakteristischen Morphinreactionen (H.).

c. Eine Probe desselben Opiums ergab nach der von mir zusammengestellten Methode, welche ich der Kürze halber mit IV bezeichne, aus 10,35 Grm. trocknen Opiums 1,067 Grm. Rohmorphin (aschenfrei, nach Reinigung mit Chloroform). Das gewonnene Produkt war sehr rein und enthielt nur Spuren in Essigsäure unlöslicher Körper.

d. Eine Probe Opium, derselben Sendung entstammend, gab nach der Methode IV aus 10,74 Grm. trocknen Opiums 1,095 Grm. Rohmorphin, aus welchem 0,952 Grm. krystall. Morphin erhalten wurden, somit 8,86 %. (Der Wassergehalt des ungetrockneten Opiums betrug 10,35 %.) (H.)

e. Opium gleicher Art gab bei der Untersuchung, nach Methode IV, bei einem Wassergehalte von 8 %: aus 12,07 Grm. trocknen Opiums 1,46 Grm. Rohmorphin, entsprechend 1,15 Grm. Reinmorphin, somit 9,52 % oder 8,74 % Morphin vom nativen Opium. (H.)

II. Herr E. Merk hatte die Liebenswürdigkeit, mir ägyptisches Opium zur Disposition zu stellen, welches nach seiner Angabe 4,5 % Morphin (im nativen Opium) enthielt. Der Wassergehalt betrug 24,77 %.

---

[1]) S. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. Bd. 2, S. 1944. (Reactionen des Morphins.)

[2]) Diese Resultate sind mehrfach bestätigt worden in Schwankungen von 2—4 %.

Diese Opiumprobe wurde vollständig durchgeknetet und eine nochmalige Wasserbestimmung mit der Durchschnittsprobe gemacht; es wurden 22,26 % Wasser gefunden.

a. 12,7 Grm. dieser Probe = 9,873 Grm. trocknen Opiums gaben nach der Methode von Hager-Godeffroy 0,048 Grm. = 0,486 % Morphin (auf trocknes Opium).

b. 12,7 Grm. dieser Probe gaben in gleicher Weise 0,046 Grm. = 0,476 % (auf trocknes Opium). (H.)

c. 9,466 Grm. trocknen Opiums = 12,581 nativen Opiums gaben, in gleicher Weise behandelt, 0,053 Grm. Morphin = 0,56 % (H.).

In allen drei Fällen konnte mit Methode IV in den Rückständen und den Filtraten noch Morphin quantitativ bestimmt werden.

d. 9,685 Grm. trocknen Opiums = 12,81 Grm. der nativen Probe ergaben nach der Methode der Pharm. austr. 2,04 % unreines Produkt.

e. 15 Grm. der gekneteten Probe nach der Methode E. Merk's untersucht, gaben 0,778 Grm. narcotinhaltigen Morphins, welches, mit Chloroform gewaschen, 0,7065 Grm. reinen Morphins gab, somit 4,7 % in der ungetrockneten Probe. Das Produkt war sehr rein.

f. 15 Grm. desselben Opiums (11,66 Grm. trocken) gaben nach der Methode E. Merk's 0,731 Grm. = 4,8 % noch narcotinhaltigen Morphins, welches, mit Chloroform gereinigt, 0,697 Grm. Reinmorphin ergab = 4,64 % im ungetrockneten Opium. (H.)

g. 10,85 Grm. desselben Opiums gaben nach Methode IV 0,8775 Grm. Rohmorphin, woraus 0,72 Grm. Reinmorphin erhalten wurden, somit 6,63 % auf natives Opium berechnet. (Jan.)

h. 12 Grm. nasses Opium nach der Methode IV verarbeitet (9,329 Grm. trocken) gaben 0,99 Grm. Rohmorphin = 0,828 Grm. Reinmorphin = 6,9 % auf natives Opium berechnet. (H.)

i. 12,7 Grm. desselben Opiums, nach Methode IV verarbeitet, gaben 0,9788 Grm. Rohmorphin = 0,764 Grm. Reinmorphin = 6,01 % auf die ursprüngliche Probe berechnet.

Nach den Analysen g, h, i stellt sich der mittlere Gehalt an Morphin auf 6,51 % im ursprünglichen, oder 8,37 % im bei 105° getrockneten Opium.

III. a. Eine Probe Opium von dunklem Aussehen, mit einem Wassergehalt von nur 2,1 %, wurde vollständig getrocknet und nach der Methode Hager-Godeffroy untersucht. Es wurden 10 Grm. viermal ausgeknetet und die Filtrate der Kalkauskochung mit Salmiak versetzt, das Volumen der Lösung betrug 200 Ccm. Nach 24stündigem Stehen wurden erhalten: 0,281 Grm. Morphin; nach 24 Stdn. wurde wieder filtrirt, erhalten wurden 0,258 Grm. unreinen Morphins = 5,39 % Morphin; dasselbe stellte ganz kleine, kugelförmige, dunkle, krystallinische Massen dar, welche sich in Salzsäure mit rothbrauner Farbe lösten; mit Aetznatron gab diese Lösung noch eine schwache Fällung. Aus den Rückständen und den Filtraten wurden nach der Methode IV noch gewonnen 0,55 Grm. Rohmorphin = 0,366 Grm. Reinmorphin, somit 3,66 %. Der Gesammtgehalt war auf diese Weise bis auf 9 % gebracht worden.

b. 12,253 Grm. trocknen Opiums derselben Probe wie IIIa entstammend, gab nach 24 Stdn. 0,524 Grm. Morphin von gleichem Aussehen, somit 4,1 %; nach 36 Stdn. waren noch 0,18 Grm. auskrystallisirt, im Ganzen wurden somit gewonnen 0,704 Grm. = 5,745 % Morphin im trocknen Opium. (H.)

c. 12,5 Grm. derselben Probe = 12,253 Grm. trocken, gaben nach Methode IV 1,422 Grm. Rohmorphin = 1,115 Grm. Reinmorphin, somit 9,1 %. (H.)

IV. a. Ein Opiumbrod durch Hrn. Droguisten H. Siegmund von Gehe u. Co. bezogen, gab bei einem Trockengehalt von 80,52 %, in 9,968 Grm. einer getrockneten Probe, nach der Methode der Pharmacop. austr. verarbeitet, 0,253 Grm. eines unreinen Produktes.

b. Zwei in gleicher Art durchgeführte Proben mit je 10 Grm. des getrockneten Opiums gaben ganz unreine Produkte, welche nicht als Morphin angesehen werden konnten. (Sp.)

c. 10 Grm. des getrockneten Opiums gaben nach der Methode Hager-Godeffroy in concentrirtester Lösung 1,173 Grm. eines stark narcotinhaltigen Morphins, welches nach dem Waschen mit Chloroform ein sehr reines Produkt lieferte = 0,787 Grm.

In diesem Falle wurden, da der Wassergehalt 18,92% betrug, erhalten: Rohmorphin = 11,73%, Reinmorphin = 9,71% auf trocknes Opium, 9,51% Rohmorphin = 7,87% Reinmorphin auf nasses Opium berechnet. (Sp.)

d. 9,046 Grm. des getrockneten Opiums der Durchschnittsprobe gaben 0,8037 Grm. = 8,88% Rohmorphin (narcotinhaltig) nach der Methode Hager-Godeffroy, welches nach Behandlung mit Chloroform 7,34% Reinmorphin lieferte = 5,99% im ursprünglichen, feuchten Opium. (Sp.)

e. 14,908 Grm. Opium nativ (Wassergehalt 18,92%), nach der Methode E. Merk's verarbeitet, gaben 1,234 Grm. = 8,01% narcotinhaltiges Morphin, nach der Reinigung mit Chloroform 7,56% im ungetrockneten Opium. Das gewonnene Produkt war sehr rein. (Sp.)

f. 10,3195 Grm. desselben Opiums (Wassergehalt 19,48%) gaben, nach Methode IV verarbeitet, 1,445 Grm. Rohmorphin und 0,89 Grm. Reinmorphin, somit 8,64% Reinmorphin auf natives, oder 10,73% Morphin auf trocknes Opium.

g. 10 Grm. feuchten Opiums wurden nach der Methode IV verarbeitet (Wassergehalt 19,43%). An Rohmorphin wurden gewonnen 12,167%, an Reinmorphin 9,024% = 11,42% im trocknen Opium. (Jan.)

h. 10 Grm. nativen Opiums wurden wie unter g behandelt, das Rohmorphin betrug 11,07%, das Reinmorphin 8,78% im nativen Opium, somit 10,89% auf trocknes Opium umgerechnet. (Jan.)

Die Differenzen in den Resultaten waren bei diesem Opium gegenüber den früher angeführten verhältnissmässig kleine.

V. a. Ein ägyptisches Opium von braunem, unschönem Aussehen, durch Hrn. H. Siegmund von E. Merk in Darmstadt bezogen, gab nach der Methode Hager-Godeffroy

aus 10 Grm. 0,147 Grm. eines Produktes, welches keine Morphinreaction gab. (K.)

b. In einem zweiten Falle wurden 0,78 % eines Körpers gewogen, der kein Morphin war. (K.)

c. 10 Grm. trocknen Opiums gaben, nach derselben Methode behandelt, 0,127 Grm. eines Körpers, der keine Morphinreaction zeigte. (Sp.)

d. 15 Grm. dieses Opiums gaben nach der Methode Merk's verarbeitet, 0,3195 Grm. eines unreinen Produktes (2,13 %), dasselbe löste sich beim Behandeln mit Chloroform zum Theile auf. (Sp.)

e. 15 Grm. dieses Opiums gaben, in gleicher Weise behandelt, 0,29 Grm. Rohmorphin = 1,93 %, welche an Reinmorphin 0,258 Grm. = 1,72 % gaben. (K.)

f. Nach der Methode der Pharmacop. wurden aus 10,119 Grm. getrockneten Opiums 0,3 % eines unreinen Produktes erhalten.

g. 15 Grm. desselben Opiums, dessen Wassergehalt 9,61 % betrug, gaben, nach der Methode IV behandelt, 0,903 Grm. Rohmorphin und nach der Reinigung an Reinmorphin = 3,6 %. (Sp.)

h. Aus 10,114 Grm. desselben Opiums wurden 0,545 Grm. Rohmorphin und 0,311 Grm. Reinmorphin, somit 3,07 % erhalten (Methode IV).

VI. a. Eine Probe von ächt persischem Opium vorzüglicher Qualität wurde nach der Methode Hager-Godeffroy untersucht. Aus 10 Grm. des getrockneten Opiums (Wassergehalt 16,7 %) wurden erhalten: 0,9073 Grm. unreinen Morphins. Nach der Behandlung mit Chloroform wurden erhalten 0,812 Grm. eines sehr reinen Produktes, somit 8,12 % Morphin im trocknen = 6,76 % im ursprünglichen Opium. (Sp.)

b. 10 Grm. des getrockneten Opiums wurden nach derselben Methode untersucht; erhalten wurden: 1,149 Grm. unreinen Morphins, welches nach Reinigung mit Chloroform 0,277 Grm. verlor (hauptsächlich Narcotin) und dessen Gewicht daher 0,872 Grm. betrug. In dem Falle wurden also an Reinmorphin im trocknen Opium 8,72 % gefunden, in der nativen Probe 7,26 % reines Morphin. (K.)

c. Dasselbe Opium nach der Methode Merk untersucht: in 15 Grm. der wasserhaltigen Probe wurden gefunden 1,844 Grm. nicht ganz reinen Morphins, welches nach der Reinigung mit Chloroform 1,696 Grm. wog. Der Reingehalt im nativen Opium betrug somit 11,31 % oder im trocknen Opium 13,57 %. (Sp.)

d. Aus 10,5145 Grm. nassen Opiums wurden nach der Methode IV gefunden: an Rohmorphin 1,61 Grm., an Reinmorphin 1,268 Grm., somit 12,05 % im nativen, 14,46 % im trocknen Opium.

e. Dasselbe Opium: 15 Grm. desselben gaben nach Methode IV 2,3402 Grm. Rohmorphin und 2,053 Grm. Reinmorphin, somit 13,67 % Reinmorphin auf natives Opium oder 16,41 % auf trocknes Opium berechnet. (Sp.)

f. 15,6 Grm. desselben Opiums gaben nach derselben Methode 1,742 Grm. Reinmorphin, somit 11,17 % auf natives oder 13,4 % auf trocknes Opium berechnet. In dem Falle wurde aus verdünnterer Lösung durch Ammoniak gefällt. (Jan.)

g. Nach der Methode der Pharmacopöa gelang es bisher nicht ein nur einigermaassen reines Produkt zu erhalten.

Uebersichtshalber stelle ich hier die erhaltenen Durchschnittswerthe nach den verschiedenen Methoden, bezogen auf getrocknetes Opium, zusammen, wobei die unreinen Produkte mit * bezeichnet sind:

Gehalt an Morphin:

Opium.	E. Merk.	Pharm. austr.	Hager-Godeffroy.	Methode IV.
I.	—	4,17* %	1,63* %	9,04 %
II.	5,99 %	2,04* „	0,507* „	8,37 „
III.	—	—	5,567* „	9,1 „
IV.	9,32 „	0,253* „	8,52 „	11 „
V.	1,72 „	0,3* „	1,17* „	3,68 „
VI.	13,57 „	? *	8,42 „	14,75 „

Diese Resultate der Untersuchung, aus welchen ich vorläufig noch keine definitiven Schlussfolgerungen ziehen will, da die Zahl derselben eine noch zu kleine ist, zeigen so überraschende Differenzen, dass bei aller Rücksichtsnahme auf die

Schwierigkeit, genaue Durchschnittsproben zur Analyse zu bringen, eine Erklärung der Unterschiede der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte sowohl in qualitativer als quantitativer Beziehung, nur in der Art der Methoden und deren subjectiven Durchführung gesucht werden kann.

Bei der Wichtigkeit der Frage ist zu erwarten, dass einige meiner Fachgenossen durch diese vorläufige Mittheilung angeregt werden dürften, diese Sache näher zu studiren. Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Reichenberg, Laboratorium für chem. Technologie, im Februar 1884.

Studien über Milch;

von

Heinrich Struve.

Dritte Mittheilung.[1])

Frauenmilch.

In den letzten Jahren wurde ich von verschiedenen Aerzten und in Sonderheit von dem Vorstand der Tifliser geburtshülflichen Anstalt ersucht, Proben von Frauenmilch auf ihre Güte hin zur Auswahl von Ammen zu prüfen. Bei dieser Gelegenheit unterliess ich es nicht, die im Verlauf meiner Arbeiten über Kuhmilch gesammelten Erfahrungen anzuwenden und zu verwerthen. Freilich war dieses nicht in allen Fällen möglich, da nur zu oft die mir zur Prüfung überschickten Milchproben eben zu den einfachsten Proben hinreichten. In solchen Fällen beschränkte ich mich ausschliesslich auf die Prüfung mit Hülfe des Apparates von Feser, auf die Ausschüttelung mit Aether und auf die mikroskopische Untersuchung. Lag ein grösseres Volum Milch

---

[1]) Vergl. die zweite Mittheilung dies. Journ. [2] 29, 70.

vor, so wurden je nach Umständen verschiedene Versuche ausgeführt, wie wir dieses weiter unten sehen werden. Ueber die von mir befolgte Methode der Analyse der Frauenmilch habe ich mich schon in den Hauptzügen in meiner ersten Mittheilung ausgesprochen, kann somit auf dieselbe hinweisen. Gehe ich jetzt zu den Untersuchungen der einzelnen Milchproben über, die ich hier der Reihe nach aufführen möchte, so muss ich mit derjenigen beginnen, deren Resultate ich in meiner ersten Mittheilung als Vergleich der Kuhmilch gegenüber aufgeführt hatte.

Erster Versuch.

73 Ccm. frischer, schwach gelblich gefärbter Milch waren eingeschickt. Reaction alkalisch; spec. Gew. = 1,035; Butter nach Feser 3,0 %. Unter dem Mikroskope keine besonderen Erscheinungen. Die Milch als durchaus gut anerkannt.

50 Ccm. dieser Milch wurden in bekannter Weise dem dialytischen Processe in Chloroformwasser unterworfen. Das erste Diffusat = 330 Ccm. vollkommen klar mit alkalischer Reaction gab nach dem vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und nach dem Durchleiten von Kohlensäure eine Fällung von Caseïn, als schlagender Beleg, dass sich auch in der Frauenmilch ein Theil des Caseïns im gelösten Zustande antrifft.

Im Diffusat wurden in bekannter Weise bestimmt:

Caseïn	0,070
Albumin	0,380
Pepton	0,074
Zucker	1,050

Das zweite Diffusat = 395 Ccm. mit überaus schwacher alkalischer Reaction enthielt:

Caseïn	Spuren
Albumin	0,049
Pepton	0,096
Zucker	0,070

Das dritte Diffusat = 290 Ccm. gab auf Zusatz von Essigsäure und nach dem Durchleiten von Kohlensäure durchaus keine Trübung. Beim Erhitzen und Eindampfen der Flüssigkeit erfolgte eine deutliche Ausscheidung von

Albumin, doch immerhin eine so geringe, dass sie nicht quantitativ bestimmt werden konnte. Das Diffusat wurde zur Trockne verdampft und gab nach dem Austrocknen bei 100° 0,165 Grm. Rückstand. Dieser Rückstand wurde mit Alkohol behandelt, wodurch ein schwach gelblich gefärbter Auszug erhalten wurde, in dem nur Spuren von Zucker erhalten werden konnten. Der in Alkohol unlösliche Rückstand = 0,137 Grm. löste sich bis auf 0,041 Grm. in Wasser auf. Im Ungelösten konnten durch Glühen und Verbrennen nur Spuren einer Asche nachgewiesen werden. Aus der wässrigen Lösung erhielt man durch Fällung mit einer Tanninlösung einen Niederschlag, der bestimmt wurde und 0,035 Grm. Pepton entsprach, und in Rechnung genommen wurde.

Das vierte Diffusat = 400 Ccm. war vollständig klar, hinterliess nach dem Abdampfen nur einen minimalen Rückstand, in dem Spuren von Pepton und Zucker nachzuweisen waren.

Der dialytische Process war somit beendigt, und in der Blase waren 48 Ccm. einer weissen, dickflüssigen neutralen Masse, die in einem Stöpselglase mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es bildete sich augenblicklich eine Gallerte als Zeichen, dass im Verlauf der Dialyse, die vom 9. September bis zum 21. October gedauert hatte, die Milchkügelchen durchaus nicht zerfallen waren.

Vom Blaseninhalt wurden 38,5 Ccm. im Platintiegel eingedampft. Es hinterblieb eine gelblich braune Masse = 1,242 Grm., die durchaus nicht den bekannten Geruch nach frischem Brod verbreitete. Der Rückstand wurde mit Aether behandelt und diese Auszüge gaben 1,070 Grm. Butter, während 0,172 Grm. Caseïn als Rückstand verblieben, die nach dem Glühen nur Spuren einer Asche hinterliessen und in der Phosphorsäure und Kalkerde nachzuweisen waren.

In einem besonderen Versuch wurden aus 10 Ccm. Milch nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° 0,880 Grm. Rückstand erhalten, in welchen durch Glühen 0,021 Grm. Asche gefunden wurden.

Stellen wir diese Resultate zusammen, so erhalten wir für die Milch folgende procentische Zusammensetzung:

Butter		2,76
Caseïn	ungelöstes	0,46
	gelöstes	0,14
Albumin		0,94
Pepton		0,41
Zucker		3,68
Salze		0,21
Wasser		91,40
		100,00

Zweiter Versuch.

Milch vom 8. Monat nach der zweiten Niederkunft. Reaction alkalisch; Farbe schmutzig grau; spec. Gew. = 1,034; nach Feser nur Spuren von Butter. Somit eine schlechte Milch.

10 Ccm. dieser Milch in graduirtem Cylinderglase mit 40 Ccm. Aether geschüttelt gaben nach dem Abstehen:

10,5 Ccm. einer opalisirenden Flüssigkeit und
6,5 „ Gallerte.

Zur quantitativen Analyse konnten 20 Ccm. verwendet werden. Durch Fällung mit verdünnter Essigsäure im Spitztrichter erfolgte nur eine überaus unvollständige Trennung und Klärung der Flüssigkeit, beim Erhitzen in einer Platinschale eine gute Abscheidung, so dass die Analyse durchgeführt werden konnte. Es ergaben sich für 100 Theile dieser Milch:

Butter	0,212
Caseïn	0,168
Albumin	0,768
Pepton	0,218

Dritter Versuch.

Ammenmilch von graugelblicher Farbe; schwach alkalisch; spec. Gew. = 1,034, Butter nach Feser = 3,0 %. Unter dem Mikroskope keine besonderen Erscheinungen. Durch Abstehen bei einer Temperatur + 6° wurden 4,6 % Rahm gefunden.

10 Ccm. Milch, wie oben mit 40 Ccm. Aether geschüttelt, gaben:

7,5 Ccm. Flüssigkeit, schwach opalisirend,
2,5 „ in Form von 17,5 Ccm. Gallerte.

Die Analyse dieser Milch durch Fällung mit Essigsäure im Spitztrichter gab:

Butter	2,67 %
Caseïn	0,27 „
Albumin	0,37 „
Pepton	0,16 „

Vierter Versuch.

Milch im dritten Monat nach der zweiten Niederkunft; weiss, alkalisch; spec. Gew. = 1,032. Butter nach Feser = 3,5 %.

10 Ccm. Milch mit 40 Ccm. Aether geschüttelt, gaben

9,5 Ccm. Flüssigkeit,
0,5 „ in Form 15,5 Ccm. einer Gallerte.

Zur Analyse konnten 20,5 Ccm. Milch verwendet werden. Nach dem Verdünnen mit 100 Ccm. Wasser erfolgte durch Zusatz von Essigsäure im Spitztrichter eine vollständige Ausscheidung des Caseïns, so dass nach 48 Stunden zur Filtration geschritten werden konnte. Die Analyse ergab:

Butter	4,83 %
Caseïn	0,47 „
Albumin	0,35 „
Pepton	0,24 „

Fünfter Versuch.

43 Ccm. einer frischen, dem äusseren Aussehen nach überaus guten normalen Milch[1]) wurden in einem Scheidetrichter mit 300 Ccm. Aether längere Zeit geschüttelt. Es bildete sich eine starke Gallerte, die sich rasch von der entfetteten Milch abtrennte. Diese letztere wurde nach 24 Stdn. der Ruhe abgelassen und darauf die Gallerte noch dreimal mit je 200 Ccm. Wasser ausgeschüttelt. Die Gallerte veränderte sich dabei wenig, und das dritte Waschwasser opalisirte nur überaus schwach und gab nach dem Abdampfen einen unbedeutenden Rückstand.

Alle Lösungen der entfetteten Milch wurden in einem

---

[1]) Die vorläufigen Prüfungen dieser Milch sind leider verloren gegangen.

Becherglase mit Essigsäure versetzt und darauf Kohlensäure durchgeleitet. Es erfolgte eine vollständige Ausscheidung des Caseïns. Die weitere Analyse ergab:

Caseïn	0,504 %
Albumin	0,228 „
Pepton	0,145 „
Zucker	5,350 „
Asche	0,175 „

Die Gallerte wurde schliesslich in ein Becherglas übergespült, und darauf an der Luft der Aether abgedunstet. Es hinterblieb schliesslich eine Rahmschicht, die auf dem Wasser schwamm, das nur überaus schwach opalisirte. Unter Umrühren wurde das Gemenge mit verdünnter Essigsäure versetzt und nach 24 Stunden konnte zur Filtration geschritten werden. Diese erfolgte gut und leicht und der Niederschlag liess sich gut auswaschen, der später im Stöpselglase mit Aether behandelt wurde.

Alle Aetherauszüge wurden zusammen abdestillirt und hinterliessen 1,805 oder 4,19 % Butter. Auf dem Filter hinterblieb das Caseïn = 0,070 oder 0,16 %, in welchem noch Spuren von Butter enthalten waren.

Die vom Caseïn + Butter abfiltrirte Lösung trübte sich beim Eindampfen nicht, als Zeichen der Abwesenheit von Albumin und hinterliess einen Rückstand = 0,019 oder 0,04 %, in dem nach dem Glühen 0,004 % einer Asche gefunden wurden, die aus Phosphorsäure und Kalkerde bestand. Das Caseïn wurde mit Ammoniak behandelt, wobei nur eine theilweise Lösung erfolgte. Durch weitere Bearbeitung dieses Gemenges in bekannter Weise wurden gefunden:

α-Caseïn	0,017
β-Caseïn	0,029

Hiernach ergiebt sich für die Gallerte folgende Zusammensetzung:

Butter	1,829	Grm.	oder	96,56 %
α-Caseïn	0,017	„	„	0,89 „
β-Caseïn	0,029	„	„	1,53 „
Rückstand	0,019	„	„	1,02 „
	1,894			100,00

Stellen wir schliesslich die gewonnenen Resultate zusammen, so erhalten wir für die Zusammensetzung der Milch folgende Werthe:

Butter		4,25 %
α-Caseïn	gelöstes	0,50 „
	ungelöstes	0,04 „
β-Caseïn		0,07 „
Albumin		0,23 „
Pepton		1,45 „
Zucker		5,35 „
Asche		1,75 „

Hier muss ich noch hinzufügen, dass das oben angegebene Quantum Butter = 1,805 Grm. nach dem Auflösen in Aether im Scheidetrichter mit 30 Ccm. einer 5proc. Kalilösung ausgeschüttelt wurde. Es erfolgte rasch eine Einwirkung, so dass die Kalilösung sich nach einiger Zeit gelblich färbte. Nach dem Abstehen konnte durch Ablassen und späteres Auswaschen die Aetherlösung getrennt und darauf verdunstet werden, wodurch 1,755 oder 97,23 % Triglyceride erhalten wurden. Die Kalilösung mit Waschwassern wurde nach dem vorsichtigen Abdunsten des aufgelösten Aethers mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch augenblicklich eine Trübung und später eine Ausscheidung einer festen Fettsäure erfolgte. Diese Säure, mit dem Schmelzpunkte: 30°, löste sich bis auf Spuren in Aether auf. In Ammoniak war sie leicht und vollständig löslich. Mit Kali lässt sich diese Fettsäure leicht verseifen, und wenn eine solche Seife verkohlt und ausgeglüht wird, so hinterbleibt eine Asche, in der mit Leichtigkeit Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte.

Diesen Versuch mit der Butter führe ich hier wie in der Folge nur auf und hoffe, bei einer anderen Gelegenheit auf denselben in ausführlicherer Weise zurückzukommen.

Sechster Versuch.

40 Ccm. einer frischen Milch wurden in bekannter Weise in einer Kalbsblase der Dialyse in Chloroformwasser unterworfen. Im dritten Diffusat konnten noch Spuren von Zucker nachgewiesen werden; im vierten aber nicht mehr, während

durch conc. Salpetersäure noch minimale Spuren von Eiweissstoffen angezeigt wurden. Das fünfte Diffusat gab nach dem Eindampfen nur Spuren eines Rückstandes, der sich vollständig verbrennen liess. Ein jedes Diffusat betrug 460 Ccm.

Als Rückstand in der Blase ergaben sich 30 Ccm. einer weissen, durchaus neutralen Flüssigkeit, die beim Schütteln mit Aether im Ueberschuss eine Gallerte bildete, die sich in der Ruhe vom Wasser absonderte. Diese Gallerte wurde nicht weniger als 24 Mal mit je 300 Ccm. Aether ausgeschüttelt und trotzdem blieben immer noch kleine Antheile Butter zurück. Von der rückständigen Gallerte wurde der Aether durch gelindes Erwärmen abgedunstet; es hinterblieb eine unbedeutende Schicht einer gleichsam regenerirten Milch, die auf dem Wasser schwamm. Als dieser Rückstand darauf wieder mit Aether umgeschüttelt wurde, so erfolgte wieder die Gallertbildung, nur in geringerem Maassstabe. Der Aether wurde wieder abgedunstet, die rückständige Milch mit einigen Tropfen einer stark verdünnten Essigsäure angesäuert, wodurch augenblicklich eine Ausscheidung des Caseïns erfolgte. Das Ausgeschiedene wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, mit Aether behandelt, der Spuren von Butter auszog, und schliesslich der Rückstand gewogen.

Dieses Caseïn = 0,068 Grm. wurde mit Ammoniak behandelt, wodurch ein starkes Aufquellen und nur eine theilweise Lösung erfolgte. Die Lösung, eingedampft, ergab 0,021 Grm. α-Caseïn, während das Gewicht des β-Caseïns sich zu 0,049 Grm. ergab. Danach wird diese Gallerte der Milch gebildet aus:

α-Caseïn	0,05 %
β-Caseïn	0,12 „

Siebenter Versuch.

19 Ccm. einer überaus guten Milch wurden mit 100 Ccm. Wasser verdünnt, durch Essigsäure gefällt, wobei im Scheidetrichter eine vollständige Ausscheidung erfolgte, so dass nach 48 Stunden zur Filtration geschritten werden konnte. Es wurden gefunden und bestimmt:

Butter	3,870 %
Caseïn	0,663 „
Albumin	0,410 „
Pepton	0,110 „
Zucker	5,230 „
Asche	0,105 „

Die 3,87 % Butter wurden in Aether aufgelöst, mit Kali ausgeschüttelt und gaben nach dem Abdampfen und Trocknen 3,620 % Triglyceride. Die Kaliausschüttelung färbte sich gelblich. Durch Uebersättigung derselben mit verdünnter Schwefelsäure erfolgte erst starke Trübung, dann Ausscheidung einer festen Fettsäure, deren Schmelzpunkt zu + 40° bestimmt werden konnte. Das Gewicht dieser Säure ergab sich zu 0,247 %. Diese Fettsäure, leicht löslich in Ammoniak, verseift sich gut mit Kali; durch Glühen giebt sie eine Asche mit starkem Gehalt an Phosphorsäure.

Achter Versuch.

Milch vom 7. Tage nach der Geburt, graugelblich, alkalisch, spec. Gew. = 1,034, gab bei einem Gehalt von 3 % Butter nach Feser 4,8 % Rahm durch Abstehen.

10 Ccm. dieser Milch mit 40 Ccm. Aether geschüttelt gaben:

9,6 Ccm. einer opalisirenden Flüssigkeit,
0,4 „ in Form von 14,4 Ccm. Gallerte.

Zur Analyse konnten 20 Ccm. benutzt werden. Die Abscheidung des Caseïns durch Essigsäure erfolgte überaus langsam, so dass die spätere Filtration schwer und langsam vor sich ging. Es wurden gefunden:

Caseïn	0,70 %
Albumin	0,46 „
Pepton	0,81 „

Neunter Versuch.

Eine Probe von 60 Ccm. Milch wurde mir zugestellt mit dem Ansuchen, so rasch als möglich die Prüfung dieser Milch auszuführen, da es sich um die augenblickliche Annahme einer Amme handelt. Die Amme gab vor, im vierten Monat nach der zweiten Geburt zu sein. Dem äusseren

Ansehen nach war die Milch überaus dünnflüssig, mit einer eigenthümlich graugelblichen Farbe, stark alkalisch und verbreitete einen sonderbaren Geruch. Spec. Gew. = 1,032 und der Buttergehalt nach Feser höchstens 0,75 %. Unter dem Mikroskope waren keine besonderen Erscheinungen zu bemerken. Nach diesem Befunde der Milch musste ich mich entschieden gegen die Annahme einer solchen Amme aussprechen.

Zur weiteren Prüfung wurden 14,78 Grm. dieser Milch in einem Platintiegel im Wasserbade zum Abdampfen hingestellt. So wie sich die Milch erwärmt hatte, nahm sie eine chocoladenbräunliche Färbung an, die bald darauf in eine dunkelbräunliche überging. Dabei verbreitete sich ein eigenthümlicher, überaus penetranter Geruch, der an den einer stinkenden Jauche erinnerte und Uebelkeit erregend wirkte. Dieser Geruch war keine momentane Erscheinung und verschwand erst, als der Inhalt des Tiegels durch das fortgesetzte Eindampfen eine ganz dunkle Farbe angenommen hatte. Als Rückstand wurden schliesslich 1,277 Grm. oder 8,65 % erhalten, somit fast genau dieselbe Zahl, die wir im ersten Versuch bei einer guten gesunden Milch gefunden hatten.

In der Absicht, den fremdartigen stinkenden Stoff dieser Milch bestimmter eruiren zu können, wurde die letzte Portion dieser Milch = 24,5 Ccm. der Dialyse unterworfen. Die Diffusate waren vollständig klar, schwach alkalisch, und in denselben konnten in bekannter Weise Caseïn, Albumin, Pepton und Zucker nachgewiesen werden. Nach dem Abschluss der Dialyse ergaben sich als Rückstand in der Blase 16 Ccm. einer weissen Milch, die weder beim Erwärmen, noch beim Abdampfen den stinkenden Geruch verbreitete. Aus diesem Rückstande konnte durch Zusatz von Essigsäure das Caseïn vollständig gefällt werden. Dieses Caseïn, nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen in Aetzkali gelöst, längere Zeit gekocht und darauf wieder durch Essigsäure gefällt, gab keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Aus diesem Versuch muss ich folgern, dass die Sub-

stanzen, die der Milch, zumal beim Erhitzen, einen so widerwärtigen Geruch gaben, zu den gelösten Bestandtheilen gehört haben müssen, die sich während des dialytischen Processes ausschieden und in den Diffusaten durch die Gegenwart des Chloroforms vollständig maskirt waren.

Aus Mangel an Milch konnte leider die Untersuchung nicht fortgesetzt werden.

Zehnter Versuch.

Einige Stunden nach dem Abschluss der vorigen Prüfung wurde mir eine Milchprobe von einer anderen Amme zugestellt, gleichfalls mit dem Ansuchen um unverzügliche Untersuchung.

Diese Milch zeigte schon nach dem äusseren Ansehen alle Eigenschaften einer guten, gesunden Milch; Farbe weiss, alkalisch; spec. Gew. = 1,034 und nach Feser 3,5% Butter. Unter dem Mikroskope nicht besondere Erscheinungen. Beim Erhitzen und weiteren Kochen und Abdampfen verbreitete sich erst der bekannte Milchgeruch und später der nach frischem Weissbrod. In der Analyse wurden gefunden:

Butter	5,42 %
Caseïn	0,10 „
Albumin	0,62 „
Pepton	0,27 „

Den Unterschied in der Butterbestimmung nach Feser und nach der Analyse vermag ich nicht zu erklären.

Elfter Versuch.

Milch einer Amme vom 10. Tage nach der vierten Geburt. Weiss, stark alkalisch, unter dem Mikroskop vorherrschend grosse Milchkügelchen sichtbar. Spec. Gew. = 1,031 und nach Feser 4% Butter.

10 Ccm. dieser Milch mit 40 Ccm. Aether geschüttelt gaben:

5,5 Ccm. einer wasserhellen Flüssigkeit,
4,5 „ in Form von 23,5 Ccm. Gallerte.

Zur chemischen Analyse konnten 15 Ccm. dieser Milch verwendet werden, die nach dem Verdünnen mit 150 Ccm. Wasser im Spitztrichter durch verdünnte Essigsäure gefällt

wurden. Die Abscheidung und Trennung des Caseïns erfolgte überaus unvollständig, so dass die Flüssigkeit in einer Platinschale erhitzt werden musste. Hier trat rasch vollständige Abscheidung ein, so dass die weitere Analyse in bekannter Weise fortgesetzt und durchgeführt werden konnte. Zur Trennung des Caseïns von dem Albumin wurde das Verhalten desselben zu Ammoniak benutzt. Es ergaben sich:

Butter	4,66 %
Caseïn	0,67 „
Albumin	0,39 „
Pepton	0,29 „

Zwölfter Versuch.

Milch im sechsten Monat nach der ersten Geburt, weiss, alkalisch, spec. Gew. 1,034; nach Feser 3,0 % Butter. Durch Abstehen bei einer Temperatur + 4° ergaben sich nach 24 Stunden 2 % Rahm.

10 Ccm. der ganzen Milch gaben nach dem Schütteln mit 40 Ccm. Aether:

8 Ccm. einer opalisirenden Flüssigkeit,
2 „ in Form von 18 Ccm. Gallerte.

10 Ccm. der Magermilch, ebenso mit Aether ausgeschüttelt, gaben:

8,7 Ccm. einer opalisirenden Flüssigkeit,
1,3 „ in Form von 10,3 Ccm. Gallerte.

Zur Analyse der ganzen Milch wurden 22,5 Ccm. benutzt, die nach dem Verdünnen mit 120 Ccm. Wasser mit 44 Tropfen einer 2proc. Essigsäure versetzt wurden. In 30 Stunden erfolgte die vollständige Trennung des Caseïns, so dass die fast wasserhelle Lösung abgelassen und filtrirt werden konnte. Es wurden gefunden:

Butter	3,17 %
Caseïn	0,45 „
Albumin	0,47 „
Pepton	0,17 „

In gleicher Weise wurden 20 Ccm. der Magermilch analysirt, wo noch rascher die Ausscheidung des Caseïns erfolgte, und es ergaben sich:

	in 100 Thln.	oder in 98 Thln.
Butter	2,67	2,61
Caseïn	0,27	0,26
Albumin	0,37	0,36
Pepton	0,16	0,15

Verbinden wir diese Resultate mit den Zahlenwerthen der Analyse der ganzen Milch, so ergiebt sich für die Zusammensetzung der zwei Theile Rahm:

Butter	0,56	Grm.	oder	28,0 %
Caseïn	0,19	„	„	9,5 „
Albumin	0,11	„	„	5,5 „
Pepton	0,02	„	„	1,0 „

Leider konnte dieses durch Rechnung abgeleitete Resultat nicht durch die directe Analyse bestätigt werden.

Stellen wir die directe Rahmbestimmung mit den Resultaten der Aetherausschüttelungen zusammen, so erhalten wir für die Zusammensetzung dieser Frauenmilch folgendes Schema:

100 Thln. Milch bestehen aus
- 2 Thle. Rahm → 12,7 Thle. in Form von 100 Ccm. Gallerte
- 98 „ Magermilch → 85,3 Thle. entfetteter Milch.

Schliesse ich hiermit die Aufführung der einzelnen Versuche, so muss ich darauf hinweisen, dass ich im Verlauf dieser Untersuchungen eine besondere Aufmerksamkeit auf das Verhalten der verschiedenen Milchproben zum Ausschütteln mit Aether gerichtet hatte. Der Grund dazu lag in der Voraussetzung, vielleicht in diesem Verhalten noch ein leichtes und einfaches Verfahren zur Begutachtung einer Milch zu finden, das in Verbindung mit den Bestimmungen des specifischen Gewichtes und des Buttergehaltes nach Feser nicht zu unterschätzen wäre. In wie weit ich dieses Ziel erreicht habe, wird man am besten daraus erkennen, wenn ich noch einmal in tabellarischer Weise die oben schon verzeichneten Resultate vorführe und diesen noch die einiger anderer gleicher Milchprüfungen hinzufüge, bei welchen eine eingehendere Analyse nicht möglich war.

No. d. Versuchs.	Farbe.	Spec. Gew.	Ausschüttelung v. 10 Ccm. Milch mit 40 Ccm. Aether gaben		Butter nach		Rahm %
			Flüssigkeit in Ccm.	Gallerte	Feser in %	Analyse	
II.	schmutz.-grau	1,034	10,0	6,5	Spuren	0,21	
III.	graugelblich	1,034	7,5	17,5	3,0	2,67	4,6
IV.	weiss	1,032	9,5	15,5	3,5	4,83	
VIII.	graugelblich	1,034	9,6	14,4	3,0	—	
XI.	weiss	1,031	5,5	23,5	4,0	4,66	
XII.	weiss	1,034	8,0	18,0	3,0	3,17	2,0
	grauweiss	1,033	8,8	8,0	1,0	1,27	
	weiss	1,035	8,5	9,5	3,7	2,8	5,0
	weiss	1,035	8,0	10,7	3,7	—	
	gelblich	1,030	10,0	7,5	1,75	1,73	
	weiss	1,031	9,6	26,6	4,0	—	7,7
	weiss	1,030	6,0	15,0	3,0	—	
	gelblich	1,031	4,5	23,5	4,5	—	
	gelblich	1,030	5,5	17,5	3,0	—	

Uebersehen wir die vorliegenden Angaben, so können wir aus denselben noch keine entschiedene Gesetzmässigkeit für die Erscheinungen der Aetherausschüttelungen finden. Nur soviel scheint festzustehen, dass mit der Zunahme des Buttergehaltes einer Milch auch das Volum der Gallerte zunimmt, das sich aber in keinem bestimmten Verhältniss zur rückständigen Milchflüssigkeit befindet.

Nach dieser Richtung hin sind, meiner Ansicht nach, weitere Untersuchungen überaus wünschenswerth.

Tiflis, im Februar 1884.

Pneumatische Wanne ohne Brücke mit freibeweglich hängendem Cylinder;

von

Dr. Fr. Gottschalk.

Eine flache Glasglocke, *ab*, Fig. I, etwa 12 Cm. hoch und 22 Cm. im Durchmesser, dient als Behälter der Sperrflüssigkeit und ruht auf einem Dreistütz, *cde*, dessen schwach nach oben gebogene, 120° von einander abstehende und oberseits mit Tuch bedeckte Lamellen, *cf*, *dh*, *eg*, je nach Bedarf auch ein grösseres oder kleineres Gefäss, z. B. eine gewöhnliche Krystallisirschale, zu tragen vermögen. Das gleichseitig dreikantige Prisma, *fgh*, hält die mit ihm verschraubten Stützlamellen und bildet den oberen Theil eines Schiebers, *s*, vermittelst welches, gewissermaassen zur Vergrösserung des Wannenspiegels, eine horizontale Bewegung des Dreistützes auf einer genügenden Strecke innerhalb der Grenzen *ii'* und *k* nach links oder rechts bewerkstelligt werden kann.

Der im Querschnitt trapezförmige, sogenannte Schwalbenschwanzform zeigende Horizontalstab, *ik*, mit dem Stützschieber, *s*, endigt auf der einen Seite in einem Ringe, *i*, der, aufliegend auf dem Fusse *l*, über den Halterstab *lm* geschoben und an dessen unterem Ende mittelst der Schraube *n* festzustellen ist. Auf der anderen Seite bei *k* ruht er auf der Mitte eines Querstücks, dessen Enden rechtwinklig nach unten gebogen sind, um die zwei anderen Fusspunkte, *z* und *z'*, der somit die Form eines entspitzten gleichschenkligen Dreiecks zeigenden idealen Standfläche, *lzz'*, der Wanne zu bilden. Die letztere kann demnach, wenn die Schraube *n* gelockert ist, und der also T-förmige Fuss bei *k* etwas gehoben wird, 360° um den Halterstab nach jeder passenden Stelle herumgetragen werden.

In beliebiger Höhe, *o*, lässt sich nun am senkrechten Halterstabe *lm* der zum Tragen der Cylinder *xy* dienende Querbalken *op* mit Stellschraube *n'* befestigen, während er

selbst vermöge eines auf der Schraubennuss schleifenden, ebenfalls durch Schraube, n'', festzustellenden Ringes um die Axe lm in horizontaler Ebene durch 360° beliebig und frei drehbar bleibt, um dem Wannenspiegel überallhin folgen zu können.

Auf dem Tragbalken op läuft ein Schieber q. Dieser trägt in der Mitte seiner Unterwand den um seine Verticalaxe drehbaren und durch ein kurzes Röhrchen gehörig gerade geführten Haken r, dessen Biegung fast gerade so gestaltet ist wie die der Ziffer 6. Dreht man r um seine verticale Axe, so dreht sich auch der mit ihm fest verbundene Stab tt', an dessen beiden Enden ebensolche 6-förmigen Haken, r' und r'', um ihre Verticalaxe drehbar angebracht sind.

Je nach Bedarf hängt nun das für diesen ganzen Apparat charakteristischste Glied, uvw, der „federnde Cylindergriff“ oder kürzer der „Federgriff“ entweder einfach, wie in Fig. I, am Mittelhaken r, oder doppelt an den Seitenhaken r' und r''.

Sind bei einem Versuche zwei Cylinder erforderlich oder erwünscht, so lässt sich auf diese Weise nach erfolgter Gasfüllung des einen Cylinders der andere, schon die Sperrflüssigkeit enthaltende durch blosse Drehung des Hakenstäbchens tt' um 180° schnell und genau in die Lage des ersteren bringen, ohne irgend nennenswerthen Gasverlust. Nach Verbrauch des Gases in dem zuerst aus dem Federgriff entfernten Cylinder wird letzterer wieder mit Sperrflüssigkeit versehen in den „Griff“ zurückversetzt und nach Füllung des zweiten Cylinders mit Gas durch Drehung des Hakenstäbchens ebenso augenblicklich über die Mündung des Gasleitungsrohrs geführt u. s. w.

An dem „Federgriffe“, Fig. II, lässt sich, was seine Art und seinen praktischen Gebrauch betrifft, wie leicht ersichtlich, der obere, mittlere und untere Theil unterscheiden.

Der obere Theil, das elastische Stück, besteht aus einem von aussen nach innen gehörig platt geschmiedeten elliptischen Ringe, $\alpha\beta$, aus Messingdraht. Unterhalb des Ringes läuft der Draht im gesperrten Zustande des Federgriffs bis etwas über die beiden Druckknöpfe, $\gamma\delta$, hinaus

nahezu parallel, um dann links etwas früher in den mittleren Theil überzugehen.

Dieser Theil, das „Spangenstück", ist links fast kreisförmig gebogen und trägt oben das Ringelchen ε, um welches sich die Spange $\varepsilon\zeta$ in der Ebene des Mittelstücks drehen lässt. Die rechte Seite des letzteren hat etwa in gleicher Höhe mit dem Drittelhalbmesser des linken Kreisbogens eine Einbiegung, η, krümmt sich bald darauf stärker abwärts und geht dann in einen Bogen über, dessen Radius augenscheinlich der Spangenlänge, $\varepsilon\zeta$, entspricht.

Der untere Theil, das eigentliche „Griffstück", ist bis auf Eines links und rechts symmetrisch und erstreckt sich zunächst bei $\vartheta\vartheta'$ parallel, erscheint in gleichen Längen bei $\iota\iota'$, $\varkappa\varkappa'$, $\lambda\lambda'$, dreimal rechtwinklig gebogen, um rechts in dem sogenannten „Griffdaumen" ν zu endigen, während links an der Stelle μ zwei nahe halbkreisförmig gebogene „Tragfinger", o und π, zur Umfassung des Cylinderfusses in horizontaler Ebene angelöthet sind.

Will man den „Federgriff" öffnen, so legt sich der Zeigefinger der rechten Hand an die Einbiegung η und der Daumen an die Spange $\varepsilon\zeta$. Es genügt dann ein schwacher Druck mit dem Daumen nach rechts, und „Finger" und „Daumen" des Griffes gehen eine gewisse Strecke aus einander, lassen den Cylinder sozusagen los, und das Spangenende ζ ruht in der Einbiegung η.

Das Schliessen aber vollzieht sich so: Daumen und Zeigefinger der Rechten fassen auf die beiden Druckknöpfe $\gamma\delta$, üben daselbst einen geringen Druck aus, „Finger" und „Daumen" des Griffes gehen zusammen, und die Spange fällt von selbst in die Sperrlage ζ zurück.

Ein Aushaken des Federgriffs aus den Haken, r, r', r'', Fig. I, ist hierbei durchaus nicht zu befürchten; denn die 6-förmige Hakenbiegung gestattet zwar, den Griff bei geeigneter Haltung desselben sehr schnell hinein-, aber keineswegs durch zufällige Bewegungen oder Schwankungen herauszuführen.

Die praktische Handhabung des ganzen Apparates Fig. I, würde sich demnach in folgender Weise gestalten.

Wanne ab, Tragbalken op und Schieber q sind in einander entsprechende Lage gebracht. Der Federgriff ist eingehakt und wird geöffnet. Die Linke ergreift den mit Sperrflüssigkeit versehenen Cylinder nahe über seinem Fusse. Die Rechte schiebt die Deckplatte auf. Man dreht um, taucht ein und lässt die Deckplatte fallen, schiebt sodann den Cylinderfuss über die Griffinger, $o\pi$, Fig. II, und drückt, während die Linke den Cylinder noch hält, mit der Rechten die Druckknöpfe $\gamma\delta$ zusammen, bis die Spange sperrt.

Der Cylinder schwebt nun vollkommen sicher und auf seiner ganzen Erstreckung von oben bis unten in freier Sichtbarkeit.

Soll der Cylinder xy vom Griffe gelöst werden, so fasst die Linke wieder nahe an den Cylinderfuss. Der Daumen der Rechten drückt, während der Zeigefinger bei η anliegt, nach rechts. Der Griff springt auf. Die Linke schiebt den Cylinder aus den Griffingern, $o\pi$, die Rechte deckt ihn unter der Sperrflüssigkeit, man dreht um und stellt auf.

Wie der Mohr'sche Quetschhahn in verschiedenen Grössen ausführbar ist, so kann natürlich der hier in Rede stehende „Federgriff" für Cylinder auch in verschiedenen Formaten hergestellt werden.

Von dem mit der Anfertigung des Apparates beauftragten Herrn G. Schmager in Leipzig ist der Cylindergriff bisher nur in einer Grösse folgendermaassen ausgeführt worden, Fig. II.

1. Oberer Theil. Elliptischer Ring, $\alpha\beta$, grosse Axe 4 Cm., kleine Axe 3 Cm.; Parallelstrecke bis unterhalb γ 4 Cm.
2. Mittlerer Theil. Durchmesser des Kreissegments 3 Cm.
3. Unterer Theil. Höhe 3 Cm., zur Hälfte für die Parallelstrecke $\vartheta\vartheta'$, und zur Hälfte für den Cylinderfuss-Träger, $\mu\nu o\pi$; Weite des letzteren, $\lambda\lambda'$, 9—10 Cm.; Abstand $\mu\nu = 5$ Cm.

In Federgriffen von dieser Grösse sind Cylinder zwischen 20 und 40 Cm. Höhe thatsächlich schon seit Mai

vorigen Jahres in praktischem Gebrauche; nur darf natürlich der Fussdurchmesser derselben 9—10 Cm. nicht überschreiten. Allzugrosse Cylinder schliessen sich vom Gebrauche für Versuche, zu denen eben dieser ganze Apparat sehr tauglich zu sein scheint, ganz von selbst aus, und verhältnissmässig kleine können namentlich dann im grösseren Griffe auch ganz sicher getragen und, wie es eben die Umstände erfordern, gedreht und überhaupt bequem und sachgemäss gehandhabt werden, wenn die beiden „Finger", $o\pi$, nicht zu kurz und etwas elliptisch gebogen sind. Der Fuss des sicher schwebenden Cylinders erheischt ja nur an drei, nicht in einer Geraden liegenden Punkten eine Stützung, und diese wird vom „Daumen", ν, und zwei beliebig gegenüberliegenden Stellen der „Tragfinger", $o\pi$, für in verhältnissmässig weiten Grenzen schwankende Cylinderdimensionen stets und mit Leichtigkeit dargeboten.

Wem aber die Kosten[1]) des ganzen Apparates für den vorliegenden Zweck zu bedeutend erscheinen, dem sei der federnde Cylindergriff für sich allein empfohlen. Jedes Gestell mit einem Haken-Querbalken nimmt ihn hängend auf, und jede untergestellte Krystallisirschale von passender Grösse ist zum praktischen Gebrauche als pneumatische Wanne ohne Brücke mit frei sichtbarer Mündung des Gasleitungsrohrs — aber natürlich nicht eben so leicht und beliebig beweglichem Cylinder — ausreichend, wenn auch für manche Fälle nicht ganz so bequem.

Leipzig, den 3. Februar 1884.

---

[1]) Herr G. Schmager, Leipzig, Nicolaikirchhof No. 4, liefert vorstehenden Apparat mit je zwei Federgriffen: 1) fein ausgeführt in Messing für 32 M.; 2) in Halbmessing mit beschränkter Beweglichkeit für 22 M. und 3) desgl. einfacher in Eisen für 15 M. Der Cylindergriff für sich allein kostet 1,50 M.

Zur Kenntniss des sog. Rubeanwasserstoffs;

von

R. Wollner.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. von Meyer unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Cyan auf schwefelhaltige Verbindungen.

Das einfachste Produkt der Vereinigung von Cyan mit schwefelhaltigen Körpern ist die von Wöhler u. Liebig[1]) entdeckte und später von Völckel[2]) näher untersuchte Rubeanwasserstoffsäure.

Leitet man trocknes Cyangas und gleichzeitig Schwefelwasserstoff in Alkohol, so färbt sich dieser erst gelb, von dem zuerst entstehenden Zwischenprodukt, der sog. Flaveanwasserstoffsäure, und bei einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff fällt ein rother krystallinischer Körper aus, die Rubeanwasserstoffsäure, von der Zusammensetzung: $C_2N_2H_4S_2$. Sie ist in Wasser fast unlöslich, ebenso in Aether, in Alkohol schwer löslich und wird aus letzterem am besten umkrystallisirt. Sie ist eine ziemlich beständige Verbindung, löslich in Alkalien, aus denen sie durch Säuren wieder abgeschieden werden kann.

Ich erhielt dieselbe Verbindung auf folgende Weise:

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Natriumsulfhydrat trocknes Cyangas, so färbt dieselbe sich dunkelroth, und es scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Rubeanwasserstoff aus.

Lässt man die mit Cyan behandelte Lösung einige Stunden stehen, so tritt Zersetzung ein, und man kann mit Salzsäure keine Rubeanwasserstoffsäure mehr fällen.

Durch Einleiten von Wasserstoff in die Natriumsulfhydratlösung hatte ich zuvor den freien Schwefelwasserstoff möglichst entfernt; es kann also die Bildung der verhältnissmässig

---

[1]) Vergl. namentlich Pogg. Ann. 24, 167.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 38, 314.

grossen Menge Rubeanwasserstoff nicht etwa dem noch vorhandenen freien Schwefelwasserstoff zugeschrieben werden.

Stickstoffbestimmung der so gewonnenen Rubeanwasserstoffsäure:

0,1518 Grm. Substanz gaben 30,4 Ccm. N bei 7° und 748,5 Mm.; gefunden 23,2 % N, berechnet 23,3 % N.

Die obige Bildungsweise der Rubeanwasserstoffsäure legt die Vermuthung nahe, dass dieser Verbindung eine andere Constitution zukommt, als ihr fast allgemein zugeschrieben wird. Die Entstehung ihres Natriumsalzes aus Natriumsulfhydrat und Cyan lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$2\,NaSH + (CN)_2 = \begin{cases} C(NH)SNa \\ C(NH)SNa \end{cases}.$$

Die freie Säure: $\begin{cases} C(NH)SH \\ C(NH)SH \end{cases}$ ist hiernach ein Abkömmling der noch unbekannten Thiooxalsäure: $\begin{cases} COSH' \\ COSH' \end{cases}$ deren zwei Sauerstoffatome durch 2 At. Imid ersetzt sind.

Versuche, der Rubeanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak oder Anilin den Schwefel zu entziehen, misslangen, da eine Trennung der Produkte nicht möglich war.

Die Rubeanwasserstoffsäure wird von den meisten Chemikern als Amid der geschwefelten Oxalsäure: $\begin{cases} CSNH_2 \\ CSNH_2 \end{cases}$ aufgefasst, und in der That verhält sie sich in vieler Beziehung den Thioamiden analog; dies zeigt ihr Verhalten zu Jodmethyl.

Erhitzt man die Rubeanwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl auf 150°, so entstehen neben gasförmigen (schwefelhaltigen) Produkten reichliche Mengen Trimethylsulfinjodid und in geringer Menge Oxamid, welche an ihren Eigenschaften erkannt wurden.

Analyse des Trimethylsulfinjodids:

0,2885 Grm. Subst. gaben 0,1218 Grm. Wasser und 0,1900 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet.	Gefunden.
C	17,64 %	17,9 %
H	4,4 „	4,62 „

Stickstoffbestimmung des Oxamids:

0,1122 Grm. gaben 29,1 Ccm. N bei 9° und 755 Mm.; berechnet 31,8 %, gefunden 31,3 % N.

Erhitzt man Thiobenzamid (welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Benzonitril dargestellt wurde) mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 130°, so bildet sich ebenfalls Trimethylsulfinjodid neben dem Benzoësäuremethyläther.

Durch Einwirkung von Cyan auf andere schwefelhaltige Verbindungen, wie Thiacetsäure, Mercaptan, Mercaptide, Additionsprodukte in reinem Zustande zu gewinnen, ist mir nicht gelungen, da sich der Trennung derselben grosse Schwierigkeiten entgegenstellten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Februar 1884.

Ueber die Oxybase des Kyanmethins, $C_6H_8N_2O$;

von

Demselben.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanmethin in essigsaurer Lösung wird analog dem Kyanäthin das Amid durch Hydroxyl ersetzt und eine Oxybase erhalten.[1])

Aus dem salpetersauren Salz der Oxybase, welches bei der obigen Reaction entsteht, wird dieselbe durch Neutralisiren mit Soda, Eindampfen bis zur Trockne und Extrahiren mit Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 192° erhalten. Sie unterscheidet sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser ganz erheblich von der Oxybase des Kyanäthins. Da sich durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf

[1]) Vergl. v. Meyer, dies. Journ. [2] 27, 154.

Kyanmethin stets kleine Mengen eines gelben Körpers, wahrscheinlich einer Nitroverbindung bilden, welche die Reinigung erschwerten, so empfiehlt sich zur Darstellung der Oxybase folgende, auch beim Kyanäthin schon angewandte Methode. Das rohe Kyanmethin wird in zugeschmolzenen Röhren mit starker Salzsäure auf 180° erhitzt. Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade zur Verjagung der Salzsäure eingedampft, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und der trockne Rückstand mit Benzol extrahirt.

Analyse der Oxybase:

0,1829 Grm. Substanz gaben 0,1130 Grm. Wasser, 0,3920 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet.	Gefunden.
H	6,45	6,8
C	58,06	58,5

Stickstoffbestimmung der Oxybase:

0,1490 Grm. Substanz gaben 29,2 Ccm. Stickstoff bei 20° und 754 Mm.; berechnet 22,58, gefunden 22,75 % N.

Die Oxybase bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, so mit Salpetersäure und Oxalsäure, ebenso bildet die salzsaure Verbindung mit Platinchlorid ein in Tafeln krystallisirendes Doppelsalz. Alle zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser aus.

Analog der, Kyanconiin genannten Base $C_9H_{14}N_2$, welche durch Reduction des sog. Chlorkyanconiins gewonnen wurde[1]), versuchte ich, die dem Kyanmethin entsprechende Base $C_6H_8N_2$ darzustellen. 12 Grm. der obigen Oxybase wurden zu diesem Zwecke mit 40 Grm. Chlorphosphor in einem Kölbchen gemischt und auf dem Sandbade erhitzt. Nach eingetretener Reaction, bei welcher geringe Mengen Salzsäuregas entwichen, wurde das Phosphoroxychlorid abdestillirt, und der Kolbeninhalt in Wasser gegossen. Während der Erwärmung waren in den Kolbenhals weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallnadeln sublimirt, die vielleicht die salzsaure Verbindung der neuen Base, $C_6H_7ClN_2$, sind. Sie sind in Alkohol und Aether unlöslich, zerlegen sich dabei in einen öligen Körper und Salzsäure.

[1]) v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 274.

Die mit Wasser versetzte saure Masse wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, das dem wässrigen Destillat mit Aether entzogen wurde.

Der über Kalk getrocknete Aether wurde verdunstet, und es blieb ein öliger Körper zurück, der einen intensiven, dem Acetamid ähnlichen Geruch besitzt.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, sublimirten an den Wänden des Gefässes weisse Nadeln, die in Wasser sich zu jenem Oele zersetzen und mit salpetersaurem Silber eine deutliche Reaction auf Chlor geben. Das Oel, das wahrscheinlich nach der Formel $C_7H_7ClN_2$ zusammengesetzt ist, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Es ist leicht flüchtig, geht sogar schon mit den Aetherdämpfen über. Mit Salzsäuregas bildet es einen festen Körper, der sich genau so verhält, wie die oben erwähnten Nadeln, jedoch zur Analyse nicht zu verwenden war, wegen seiner Zerfliesslichkeit an der Luft. Auch das ölige Produkt lieferte keine genauen analytischen Resultate, wegen des ihm anhaftenden festen Körpers, von dem es selbst durch mehrmaliges Schütteln mit Natronlauge nicht befreit werden konnte.

Die Ausbeute war so gering, dass von einem Fractioniren der Verbindung abgesehen werden musste. Das Chlorid wurde mit Zink und Salzsäure der Reduction unterworfen. Nach vollendeter Reaction wurde die Lösung mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampfe destillirt. Das übergehende Destillat zeigte keine Trübung, hatte aber alkalische Reaction und einen dem obigen chlorhaltigen Körper ähnlichen Geruch. Auch beim Erhitzen schied sich aus der wässrigen Lösung kein Oel ab. Mit Quecksilberchlorid erhielt ich eine Doppelverbindung, welche vermuthlich der aus Kyanconiin dargestellten analog ist.

Erwärmt man die Oxybase des Kyanmethins mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so erhält man nicht, wie aus der Oxybase des Kyanäthins, eine methylirte Oxybase, sondern es entstehen wesentlich die jodwasserstoff-

sauren Salze von methylirten Ammoniaken, zum grössten Theil Tetramethylammoniumjodid, wie aus einer Jodbestimmung hervorgeht. Die einzelnen jodwasserstoffsauren Salze waren nicht von einander zu trennen, doch zeigte sich beim Uebergiessen des Salzgemisches mit Natronlauge ein deutlicher Geruch nach Methylamin. In diesem Punkte unterscheidet sich die Oxybase des Kyanmethins wesentlich von dem entsprechenden Derivate des Kyanäthins, welches von Jodmethyl nicht in so eingreifender Weise zersetzt wird.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Oxydation des Quecksilberdiäthyls mit übermangansaurem Kali;

von

M. Seidel.

Die Beobachtung von Otto und Dreher[1]), dass Quecksilberdiphenyl durch Oxydation mit Chamäleonlösung in eine Säure von der Zusammensetzung: C_6H_5HgOOH übergeführt wird, ist Veranlassung gewesen, dieselbe Reaction mit dem Quecksilberdiäthyl auf Anregung des Hrn. Prof. von Meyer vorzunehmen. Bildete sich hier eine Säure von der Zusammensetzung: C_2H_5HgOOH (Aethylquecksilbersäure), so war damit der Nachweis geliefert, dass das Quecksilber auch vierwerthig zu fungiren vermag.

Quecksilberdiäthyl wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben so lange mit concentrirter (wässriger) Chamäleonlösung erhitzt, als diese noch sich entfärbte. Die stark alkalische, von Mangansuperoxydhydrat filtrirte Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Salzsäure einen weissen (meist flockigen) Niederschlag, welcher aus heissem Alkohol in

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 125.

silberglänzenden Blättchen von 190° Schmelztemperatur krystallisirte.

Nach den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen (s. unten die Analyse) konnte dieser Körper die Aethylquecksilbersäure: C_2H_5HgOOH wohl sein; jedoch erweckte der Umstand, dass derselbe von Natronlauge nur schwierig gelöst wird, Verdacht gegen eine solche Annahme. Qualitativ untersucht, erwies sich die in Rede stehende Verbindung stark chlorhaltig. Die damit ausgeführte Chlorbestimmung liess keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die Substanz das schon lange bekannte Aethylquecksilberchlorid: C_2H_5HgCl ist, dessen Zusammensetzung mit der von obiger hypothetischer Säure bezüglich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und auch des Quecksilbers nahe übereinstimmt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	C_2H_5HgOOH enthält:		C_2H_5HgCl enthält:	Gefunden wurden:
C	9,2	C	9,1	8,7
H	2,3	H	1,9	2,5
Hg	76,3	Hg	75,6	—
O	12,2	Cl	13,4	13,0

0,3272 Grm. der Verbindung gaben 0,1045 Grm. CO_2 und 0,0736 Grm. H_2O.

0,4225 Grm. derselben lieferten, mit Kalk geglüht etc., 0,221 Grm. AgCl, entsprechend 13,0 pCt. Cl.

Die Entstehung des Aethylquecksilberchlorids aus Quecksilberdiäthyl ist leicht zu erklären. Das eine Aethyl des letzteren wird zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, und Hydroxyl tritt an seine Stelle: aus dem Quecksilberdiäthyl: $Hg\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ wird so Aethylquecksilberoxydhydrat: $Hg\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases}$, welches in der alkalischen Lösung enthalten ist und durch Neutralisiren derselben mit Salzsäure in das Aethylquecksilberchlorid: $Hg\begin{cases}C_2H_5\\Cl\end{cases}$ übergeht.

Das Quecksilberdimethyl: $Hg(CH_3)_2$ liefert durch Behandeln mit Chamäleonlösung und mit Salzsäure — wie

zu erwarten — das Methylquecksilberchlorid: $Hg\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases}$, welches in glänzenden, bei 170° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Dass nach obiger Mittheilung die „Phenylquecksilbersäure", C_6H_5HgOOH, sich als mit dem Phenylquecksilberchlorid: C_6H_5HgCl identisch erweisen werde, war kaum zweifelhaft und wurde durch den Versuch bestätigt[1]) (das Produkt enthielt nach der Analyse 11,3 pCt. Chlor, das Phenylquecksilberchlorid 11,4 pCt. Cl).

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1884.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Quecksilberdiphenyl;

Berichtigung

von

Robert Otto.

In meiner gemeinschaftlich mit E. Dreher veröffentlichten Abhandlung: Ueber Quecksilberdiphenyl[2]) findet sich u. A. die Angabe, dass diese Verbindung durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat unter Reduction desselben zu Manganhyperoxydhydrat und gleichzeitiger Entstehung von Oxalsäure- und Kohlensäuresalz in einen Körper von der Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O\\H\end{matrix}\right\}O$ übergeführt werde. Dieser Körper von ausgesprochenem sauren Charakter soll in der alkalischen, vom Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit als Salz enthalten sein und aus derselben durch Zusatz von Salzsäure in kleinen, glasglänzenden, bei 251°—252° schmelzenden Krystallen abgeschieden werden. Diese Angaben beruhen auf einem Irrthum. Der ver-

[1]) Als ich nach Abschluss der obigen Versuche des Hrn. Seidel darüber Hrn. Prof. Otto berichtete, theilte derselbe mir umgehend mit, dass er schon vor geraumer Zeit die in der nachfolgenden Notiz niedergelegten Beobachtungen gemacht habe. Daher hat Hr. Seidel von der ausführlichen Mittheilung seiner darauf bezüglichen Versuche Abstand genommen. Ernst v. Meyer.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 93.

meintliche Körper $\left.\begin{matrix} C_6H_5\text{-Hg-O} \\ H \end{matrix}\right\}O$ ist nämlich neueren Versuchen zu Folge, identisch mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberdiphenyl neben Chlorbenzol nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}Hg + Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}Hg,$$

oder durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberdiphenyl nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}Hg + HgCl_2 = 2\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}Hg$$

sich bildendem Quecksilbermonophenylchlorür. Die Entstehung desselben erklärt sich dadurch, dass durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die Quecksilberverbindung sich zunächst neben Carbonat und Oxalat das von mir in diesem Journale[1]) beschriebene Quecksilbermonophenylhydroxyd: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO \end{matrix}\right\}Hg$ bildet, eine basische Verbindung, welche auf Zusatz von Salzsäure aus ihrer Lösung als $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}Hg$ gefällt wird, welches bei 250°—251° schmilzt und 23,0 pCt. C, 1,6 pCt. H und 64,0 pCt. Hg enthält, fast übereinstimmend mit der angenommenen Verbindung, welche davon 23,2 pCt., 2,0 pCt. und 64,5 pCt. enthalten würde. Die Vergleichung der auf dem einen und dem anderen Wege erhaltenen Verbindung hat die völlige Identität beider ergeben.

0,788 Grm. des mittelst Kaliumpermanganat dargestellten Körpers, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol kleine, glänzende, bei 251° schmelzende Blättchen darstellte, gaben, mit CaO geglüht, 0,260 Grm. AgCl, entsprechend 11,3 pCt. Chlor. Die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}Hg$ enthält 11,4 pCt. Chlor. Aus den alkalischen, vom Manganhyperoxydhydrat getrennten Flüssigkeit liess sich durch Schütteln mit Benzol u. s. w. das Quecksilbermonophenylhydroxyd mit den (l. c.) für dasselbe angegebenen Eigenschaften isoliren.

Quecksilberditolyl verhält sich beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat analog dem Quecksilberdiphenyl: es entsteht die Base $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ HO \end{matrix}\right\}Hg$, die aus

---

[1]) „Ueber einige Derivate des Quecksilberdiphenyls, des Quecksilberditolyls und Quecksilberdinaphtyls“ [2] 1, 179.

ihrer wässrigen Lösung durch Salzsäure als $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}Hg$ gefällt wird; gleichzeitig bilden sich, aber in weit grösserer Menge, als aus der Phenylverbindung, unter gleichen Bedingungen Oxalsäure und Kohlensäure.

Braunschweig, 7. März 1884.

Zur Kenntniss des Trichlormethylsulfonchlorids;

vorläufige Mittheilung

von

G. McGowan.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe, welcher mir eine grosse Menge Trichlormethylsulfonchlorid zur Verfügung stellte, habe ich begonnen, das chemische Verhalten dieses interessanten Chlorids nach verschiedenen Richtungen hin eingehend zu untersuchen. Seitdem dasselbe von Kolbe zum Gegenstand einer näheren Untersuchung gemacht war[1]), sind weiterhin von Loew[2]) Mittheilungen darüber veröffentlicht worden.

Loew beschrieb u. A. die eigenthümliche Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Trichlormethylsulfonchlorid, wobei aus dem Ammoniak Stickstoff frei wird, während der Wasserstoff desselben sich mit Chlor verbindet, gemäss folgender Gleichung:

$$3\,CCl_3SO_2Cl + 8NH_3 = \underbrace{3CCl_3SOONH_4}_{\text{Trichlormethylsulfinsaures Ammon.}} + N_2 + 3H_4NCl.$$

In Anbetracht dieser, in ihrer Art fast einzigen Reaction habe ich die Wechselwirkung von Ammoniak und Trichlormethylsulfonchlorid unter den verschiedensten Bedingungen untersucht und gefunden, dass letzteres immer dem Ammoniak Wasserstoff entzieht, dadurch Stickstoff in Freiheit setzt und selbst in das Ammonsalz der Trichlormethylsulfinsäure übergeht. Das Amid der Trichlormethylsulfonsäure, dessen Bildung man erwarten sollte, entsteht also nicht. — Durch Einwirkung von Anilin auf Trichlormethylsulfonchlorid wird dagegen das entsprechende Anilid erzeugt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 145.

[2]) Zeitschr. d. Chem. 1868, 518; 1869, 82.

Die obige Reaction des Ammoniaks, sowie die von Schwefelwasserstoff und von Cyaniden auf Trichlormethylsulfonchlorid haben mich veranlasst, das Verhalten der Chloride von Di- und Monochlormethylsulfonsäure, sowie das des Methylsulfonchlorids gegen obige Agentien zu untersuchen, um — wenn möglich — festzustellen, in welcher Weise die Natur der betreffenden Verbindungen durch den Eintritt von einem, resp. mehreren Atomen Chlor geändert wird. — Methylsulfonchlorid lieferte — wie ich beobachtet habe — mit Ammoniak das Amid, mit Anilin das Anilid der Methylsulfonsäure (schön krystallisirende Verbindungen).

In kurzer Zeit hoffe ich über die im Vorigen erwähnten Reactionen näher berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1884.

Bemerkungen über die chemische Constitution des Anthrachinons, Anthracens und zugehöriger Verbindungen;

von

Ernst von Meyer.[1])

Seitdem das Anthrachinon durch die bahnbrechenden Untersuchungen von Graebe und Liebermann Gegenstand regsten Interesses, sowie vielseitigsten Studiums geworden ist, hat sich auch die Ansicht über die chemische Constitution dieses Körpers derart consolidirt, dass von keiner Seite Zweifel an der Richtigkeit der jetzt allgemeinen Auffassung laut geworden sind. Bekanntlich wird das Anthrachinon als ein Diketon betrachtet, nämlich als Diphenylendiketon, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel: $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4$ ausdrücken lässt; die beiden zweiwerthigen Radicale (O-Phenylen) sind darin mit zwei Carbonylen ebenso verbunden, wie in den gewöhnlichen Ketonen zwei einwerthige Radicale (z. B. Phenyl) mit einem Carbonyl: C_6H_5, CO, C_6H_5, d. i. Diphenylketon.

---

[1]) Die in den folgenden Zeilen niedergelegten Ansichten über die Constitution der genannten Verbindungen sind von dem Verf. in der demnächst erscheinenden Schlusslieferung des zweiten Bandes vom Lehrbuch der organischen Chemie (Kolbe-v. Meyer) dem betreffenden Abschnitte über Anthracen etc. zu Grunde gelegt.

Das Anthracen wird dem entsprechend fast allgemein als O-Diphenylenäthan betrachtet, d. h. als Aethan, in welchem je zwei (gleichnamige) Wasserstoffatome durch O-Phenylen ersetzt sind: $C_6H_4\begin{Bmatrix}CH\\CH\end{Bmatrix}C_6H_4$.

Nach Kolbe (Kl. Lehrb. d. organ. Chem. S. 570) enthält das Anthracen das zweiwerthige Radical: $\left(C_6H_4\begin{Bmatrix}CH_2\\C''\end{Bmatrix}\right)''$, in welchem ein Atom Kohlenstoff zweiwerthig fungirt, mit Phenylen verbunden. Der Uebergang des Anthracens in Anthrachinon: $C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H_4$ erklärt sich ebenfalls leicht mit Zugrundelegung dieser Ansicht.

Die Bezeichnung: Anthrachinon soll ausdrücken, dass zwischen diesem und dem Anthracen ähnliche empirische Beziehungen bestehen, wie zwischen Benzochinon und Benzol; thatsächlich gehört das sog. Anthrachinon einer ganz anderen Körperklasse an, als der der „Chinone". Aber nicht den Diketonen ist dasselbe meines Erachtens anzureihen, vielmehr hat man es — wie seine nahen Beziehungen zur Phtalsäure und namentlich die Entstehung seiner Abkömmlinge aus den Phtaleïnen lehren — als Abkömmling des Phtalids zu betrachten.

Die zahlreichen, bezüglich des Anthrachinons und seiner Derivate experimentell ermittelten Thatsachen stehen in vollem Einklange mit der Annahme, dass das Anthrachinon O-Phenylenphtalid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\C(C_6H_4)''\end{matrix}\right\}O$ ist; an Stelle von 2 At. Wasserstoff des Phtalids: $C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CH_2\end{Bmatrix}O$ fungirt O-Phenylen. Mit gleichem Rechte kann man das Anthrachinon als Abkömmling des Phtalsäureanhydrids ansehen, in welchem an Stelle eines Carbonylsauerstoffs Phenylen eingetreten ist.

Ehe ich die Argumente, welche zu Gunsten dieser Auffassung des Anthrachinons sprechen, anführe, sei auf den wichtigen Unterschied zwischen letzterer und der bisher allgemein adoptirten Ansicht hingewiesen. Während nach dieser die beiden Sauerstoffatome der in Rede stehenden Verbindung gleiche Functionen ausüben, waltet gemäss der oben formulirten Betrachtungsweise eine erhebliche Verschiedenheit zwischen der Rolle des einen „copulirenden" und der des anderen im Carbonyl enthaltenen Sauerstoffatoms, wie sich bei Vergleich der beiden, die verschiedene Constitution klar ausdrückenden Formeln für Anthrachinon ergiebt:

$\underbrace{C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H_4}_{\text{Diphenylendiketon}}$ $\underbrace{C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\C(C_6H_4)''\end{Bmatrix}O}_{\text{Phenylenphtalid}}$

Ein ähnlicher Schluss, wie der bezüglich der Functionen der zwei Atome Sauerstoff lässt sich hinsichtlich der beiden Phenylene ziehen: nach der ersteren Ansicht fungiren beide gleichartig, nach der letzteren nicht.

Was die chemische Constitution des Anthracens anbetrifft, so gelangt man, ausgehend von der Annahme, das Anthrachinon sei Phenylenphtalid, zu einer anderen, als der fast durchweg gut geheissenen Ansicht. Bei der Reduction von „Anthrachinon" zu Anthracen wird das „copulirende" Atom Sauerstoff des ersteren ohne Ersatz eliminirt, und an Stelle des Carbonylsauerstoffs treten 2 Atome Wasserstoff:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\C(C_6H_4)\end{Bmatrix}O + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_4\begin{Bmatrix}CH_2\\C(C_6H_4)\end{Bmatrix}.$$

Das Anthracen lässt sich hiernach als Abkömmling des zwar noch nicht dargestellten, gewiss aber darstellbaren Phenylendimethylens, $C_6H_4\begin{Bmatrix}CH_2\\CH_2\end{Bmatrix}$ betrachten[1]), nämlich als O-Phenylenderivat des letzteren.

Als wichtigste Stützen für die oben erörterte Ansicht, dass Anthrachinon O-Phenylenphtalid sei, sind die Bildungsweisen desselben, sowie namentlich von einigen seiner Abkömmlinge aus Phtalylchlorid, resp. Phtalsäureanhydrid hervorzuheben.

Unangefochten steht die Annahme, dass das aus Phtalylchlorid mit Benzol und Chloraluminium hervorgehende Diphenylphtalid Abkömmling des Phtalids ist, sowie dass die aus Phtalsäureanhydrid mittelst Phenolen entstehenden sog. Phtaleïne sich in ähnlicher Weise vom Phtalid ableiten; folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen:

$\underbrace{C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CH_2\end{Bmatrix}O}_{\text{Phtalid}}$ $\underbrace{C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\C\begin{Bmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{Bmatrix}\end{Bmatrix}O}_{\text{Diphenylphtalid}}$ $\underbrace{C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\C\begin{Bmatrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{Bmatrix}\end{Bmatrix}O}_{\text{Di-Oxyphenylphtalid}}.$

Die Beobachtung, dass aus solchen Derivaten des Phtalids leicht Abkömmlinge des Anthrachinons (resp. dieses selbst)

[1]) Dasselbe correspondirt dem neuerdings isolirten Trimethylen: $CH_2\begin{Bmatrix}CH_2\\CH_2\end{Bmatrix}$.

hervorgehen, drängt die Vermuthung auf, das letztere stehe zum Phtalid in nächster Beziehung. Aus dem Di-Oxyphenylphtalid (s. oben) bildet sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung der Elemente eines Moleküls Phenol Oxyanthrachinon, gemäss folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}CO\\C\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{cases}\end{cases}O}_{\text{Di-Oxyphenylphtalid}} - C_6H_5OH = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}CO\\C(C_6H_3OH)''\end{cases}O.}_{\text{Oxyanthrachinon}}$$

Aus O-Dioxybenzol (Brenzcatechin), Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht bekanntlich O-Dioxyanthrachinon (Alizarin):

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO\\CC_6H_2(OH)_2\end{cases}O.$$

Vermuthlich geht der Bildung des letzteren die von Di-Dioxyphenylphtalid: $C_6H_4\begin{cases}CO\\C[C_6H_3(OH)_2]_2\end{cases}O$ vorauf. — Auch der Entstehung kleiner Mengen Anthrachinon neben Diphenylphtalid durch Wechselwirkung von Phtalylchlorid, Benzol und Chloraluminium (oder Zinkstaub) sei kurz gedacht. — Die wichtige Bildungsweise von Anthrachinon aus O-Benzoylbenzoësäure mit wasserentziehenden Mitteln lässt sich ohne Schwierigkeit erklären:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}CO\,C_6H_5\\COOH\end{cases}}_{\text{Benzoylbenzoësäure}} - H_2O = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4)\\CO\end{cases}O.}_{\text{Phenylenphtalid}}$$

Das Sauerstoffatom des Benzoyls dieser Säure tritt mit einem Wasserstoffatom des letzteren und mit dem Carboxylwasserstoff als Wasser aus.

Das chemische Verhalten des „Anthrachinons“ steht ebenso im Einklange mit der obigen Ansicht von dessen Constitution, wie seine Entstehungsweisen. Die Umwandlungen desselben durch Reductionsmittel sprechen unzweideutig für die ungleichartigen Functionen seiner zwei Sauerstoffatome. Die Wirkung gemässigter Reduction besteht darin, dass dem Anthrachinon zwei Atome Wasserstoff zugeführt werden; das „Oxanthranol“ bildet sich. Dieses verliert durch weiter gehende Reduction 1 At. Sauerstoff ohne Ersatz: „Anthranol“ resultirt. Endlich geht letzteres durch Anfnahme von 2 At. Wasserstoff in sog. Hydroanthranol über. Folgende Gleichungen dienen zur Veranschaulichung dieser Reactionen; die Formeln der aus dem Anthrachinon hervorgehenden Produkte sind zugleich der Ausdruck bestimmter Vorstellungen über deren chemische Constitution:

I. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O + H_2 = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(HO)H\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O}_{\text{Oxanthranol}}.$

II. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(HO)H\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O + H_2 = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(HO)H\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}}_{\text{Anthranol}} + H_2O.$

III. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(HO)H\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\} + H_2 = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2(OH)\\C(C_6H_4)''H\end{matrix}\right.}_{\text{Hydroanthranol}}.$

Das Anthranol ist Oxyderivat des Anthracens; das Hydroanthranol erscheint als Abkömmling des O-Tolylcarbinols: Phenylentolylcarbinol:

$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_3\end{matrix}\right.}_{\text{O-Tolylcarbinol}}$ $\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2(OH)\\C(C_6H_4)''H\end{matrix}\right.}_{\text{Phenylentolylcarbinol}}$

Seine glatte Umwandlung in Anthracen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}$ in Folge der Abspaltung von Wasser ist ohne Weiteres verständlich.

Wäre das Anthrachinon Diphenylenketon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$, fungirten also seine zwei Sauerstoffatome gleichartig, so liesse sich erwarten, dass das Oxanthranol, welchem die Zusammensetzung: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$ zukäme, durch weitere Reduction, statt das eine Atom Sauerstoff zu verlieren, zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und in die Verbindung: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(OH)\\CH(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ übergehen würde. Die Erklärung der Umwandlung des Oxanthranols in Anthranol stösst, mit Zugrundelegung dieser Ansicht, auf erhebliche Schwierigkeiten. — Für die Ungleichheit der Functionen beider Sauerstoffatome des Anthrachinons spricht auch der Umstand, dass nur eins derselben mittelst Hydroxylamin (nach V. Meyer's Reaction) durch Oxyimid ersetzt werden kann (unter Bildung der Verbindung: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(NOH)''\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O$).

Zu Gunsten der aus der Formel: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O$ für Anthrachinon sich ableitenden Folgerung, dass darin die Phenylene ungleichwerthig sind, sprechen die Bildung und das Verhalten der Substitutionsprodukte desselben. Die Substitution erstreckt sich in erster Linie nur auf eins der Phenylene, auf dasselbe, welches durch Oxydation leicht unter

Bildung von Phtalsäure zu eliminiren ist, welches also die Rolle des Carbonylsauerstoffs der letzteren spielt.

$C_6H_4\{^{CO}_{C(C_6H_4)}\}O$	Anthrachinon Phenylenphtalid	liefern durch Oxydation O-Phenylendicarbonsäure in Folge des Ersatzes von Phenylen, resp. substituirtem Phenylen mittelst Sauerstoff.
$C_6H_4\{^{CO}_{CC_6H_3Br}\}O$	Bromanthrachinon Bromphenylenphtalid	
$C_6H_4\{^{CO}_{CC_6H_2(OH)_2}\}O$	Dioxyanthrachinon Dioxyphenylenphtalid	
$C_6H_4\{^{CO}_{CC_6H(OH)_3}\}O$	Trioxyanthrachinon Trioxyphenylenphtalid	

Dass auch die Abkömmlinge des Anthracens, dessen chemische Constitution oben kurz erörtert wurde, sich leicht nach obiger Auffassung interpretiren lassen, ist ohne Schwierigkeit nachzuweisen. Hier seien die Additionsprodukte des Anthracens als Beispiele gewählt. Das Dihydrür desselben: $C_{14}H_{12}$ ist in gleicher Weise Phenylen-Derivat des O-Dimethylbenzols, wie das Hydroanthranol solches von O-Tolylcarbinol:

$\underbrace{C_6H_4\{^{CH_2}_{C(C_6H_4)''H}}_{\text{Anthracendihydrür}}$ $\underbrace{C_6H_4\{^{CH_2(OH)}_{C(C_6H_4)''H}}_{\text{Hydroanthranol}}$

$\underbrace{C_6H_4\{^{CH_3}_{CH_3}}_{\text{Dimethylbenzol}}$ $\underbrace{C_6H_4\{^{CH_2OH}_{CH_3}}_{\text{Tolylcarbinol}}$

Das Anthracendichlorid, sowie das Dichloranthracendichlorid haben eine dem obigen Dihydrür analoge Constitution, nämlich:

$\underbrace{C_6H_4\{^{CH_2Cl}_{C(C_6H_4)''Cl}}_{\text{Anthracendichlorid}}$ $\underbrace{C_6H_4\{^{CCl_2}_{C(C_6H_4)Cl}}_{\text{Dichloranthracendichlorid}}$

Die im Obigen erörterte Betrachtungsweise der chemischen Constitution von Anthrachinon und Anthracen lässt sich für das ausgedehnte Gebiet dieser und der zugehörigen Körper durchführen, ohne auf ernstlichen Widerspruch zu stossen. Eine ausführliche Darlegung war für die zahlreichen, in Frage kommenden Verbindungen hier nicht beabsichtigt.

Leipzig, im März 1884.

Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf O-Nitrophenoxylessigsäure;

von

Alexander Thate.

Das Verhalten der O-Nitrophenoxylessigsäure[1]) gegen reducirend wirkende Substanzen wurde zuerst von Fritzsche[2]) untersucht. Derselbe wandte in verdünnter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür als Reductionsmittel an und erhielt durch dessen Einwirkung auf O-Nitrophenoxylessigsäure eine Substanz, welche er als O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid ansprach. Da die O-Nitrophenylessigsäure ein entsprechendes Verhalten zeigt und ebenfalls ein sog. „Anhydrid", das Oxindol, liefert, so wurde eine Reihe von Versuchen zu dem Zwecke angestellt, zu prüfen, ob sich vom O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid Fritzsche's ausgehend, Körper darstellen lassen, welche den Derivaten der O-Amidophenylessigsäure entsprechen.

Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, dass das nach Fritzsche's Vorschrift dargestellte Reductionsprodukt der O-Nitrophenoxylessigsäure niemals reines O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid ist, sondern immer einen mehr oder weniger grossen Chlorgehalt aufweist, von welchem es durch Umkrystallisiren nicht befreit werden kann. Aus diesem Grunde wurde zunächst das Verhalten der O-Nitrophenoxylessigsäure gegen reducirend wirkende Substanzen überhaupt in Untersuchung gezogen, und sollen die hierbei erhaltenen Resultate im Folgenden beschrieben werden, während über

---

[1]) An Stelle der Bezeichnung O-Nitrooxyphenylessigsäure ist hier und im Folgenden der Namen O-Nitrophenoxylessigsäure gewählt worden. Vergl. Kolbe-von Meyer, Lehrbuch d. organ. Chemie 2, 481, Anmerk.

[2]) Dies. Journ. [2] 20, 288.

eine weitere Untersuchung der Derivate des O-Amidophenoxylessigsäureanhydrids, welche gegenwärtig schon in Angriff genommen ist, später berichtet werden soll.

O-Nitrophenoxylessigsäure,

$$C\left\{\begin{matrix}OC_6H_4,NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}COOH = C_8H_7NO_5.$$

Zur Darstellung der O-Nitrophenoxylessigsäure wurde anfangs nach der von Fritzsche[1]) angegebenen Methode verfahren, welche darin besteht, dass Lösungen von O-Nitrophenolnatrium und monochloressigsaurem Natron gemischt und in einer eisernen Pfanne vorsichtig auf freiem Feuer eingedampft werden. Die Bildung der O-Nitrophenoxylessigsäure erfolgt hierbei nach der Gleichung:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}COONa + C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}ONa = C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,NO_2\end{matrix}\right\}COONa + NaCl.$$

Fritzsche empfiehlt, anfangs ein Molekül Nitrophenolnatrium auf ein Molekül monochloressigsaures Natron zu nehmen, jedoch, sobald die Masse dicker geworden ist, 1 bis $1^1/_2$ Moleküle monochloressigsaures Natron zuzusetzen und die Operation erst dann als beendigt anzusehen, wenn Zusatz von Natronlauge keine Rothfärbung mehr bewirkt. Folgende, mit möglichster Genauigkeit quantitativ ausgeführte Versuche zeigen, dass die nach diesem Verfahren erzielte Ausbeute an O-Nitrophenoxylessigsäure sehr wenig constant ist und deshalb viel zu wünschen übrig lässt.

	Nitrophenol		Monochloressigsäure		O-Nitrophenoxylessigsäure.
1)	50 Grm.	und	90 Grm.	lieferten	15 Grm.
2)	50 „	„	100 „	„	19 „
3)	50 „	„	80 „	„	28 „
4)	30 „	„	70 „	„	8 „
5)	30 „	„	80 „	„	17,5 „
6)	30 „	„	80 „	„	10,5 „

[1]) A. a. O.

	Verhältniss der Moleculargewichte der verwendeten Mengen von Nitrophenol (=1)	und	Monochlor-essigsäure	Ausbeute berechnet auf die verwendeten Mengen von Nitro-phenol	und	Monochlor-essigsäure
1)	1	:	2,6	21,2 %		8,0 %
2)	1	:	2,9	26,8 „		9,1 „
3)	1	:	2,4	39,5 „		16,8 „
4)	1	:	3,4	18,8 „		5,5 „
5)	1	:	3,9	41,1 „		10,5 „
6)	1	:	3,9	24,7 „		6,3 „

Bei weiteren zehn Versuchen schwankte die Ausbeute an O-Nitrophenoxylessigsäure auf die verwendete Menge O-Nitrophenol berechnet: zwischen 16,2 %—39,4 %, im Mittel 27,1 %, und auf die dazu verbrauchte Monochloressigsäure bezogen: zwischen 4,2 %—19,2 %, im Mittel 10,7 %.

Wie die weiter unten angegebenen Versuche zeigen, rühren diese schlechten Ausbeuten daher, dass während des Eindampfens immer ein beträchtlicher Theil Nitrophenol frei wird und sich verflüchtigt. Möglicherweise giebt die entstehende freie O-Nitrophenoxylessigsäure unter gleichzeitiger Bildung von neutralem glycolsaurem Natron die Veranlassung hierzu, wenigstens kann man beobachten, dass die ursprünglich neutrale Reaction der Flüssigkeit je nach ihrer Concentration beim Eindampfen über freiem Feuer bald schneller, bald langsamer verschwindet, und saure Reaction eintritt. Versucht man diese durch Zusatz von Natronlauge abzustumpfen, so liegt die Gefahr nahe, durch einen etwaigen Ueberschuss von Alkali eine weitere Zersetzung von Monochloressigsäure in Glycolsäure zu veranlassen. Einen Ueberschuss von Monochloressigsäure anzuwenden empfiehlt sich nicht; die Versuche zeigen, dass die erzielten Ausbeuten keinen Ersatz dafür gewähren.

Im Ganzen ist die von Fritzsche vorgeschlagene Methode zeitraubend und erfordert grosse Aufmerksamkeit von Seiten des Experimentators. Leicht kann bei ihr durch zu starkes Eindampfen die gebildete O-Nitrophenoxylessigsäure wieder zersetzt werden, ganz abgesehen davon, dass die letztere meist ziemlich unrein ist und zwei- bis dreimal umkrystallisirt werden muss, bevor sie chemisch rein erhalten wird.

Bedeutend bessere Ausbeute an solcher und beträchtliche Ersparniss an Herstellungsmaterial lässt sich erzielen, wenn in folgender Weise verfahren wird:

Man bringt in einen Kolben ein Gemisch äquivalenter Mengen von O-Nitrophenolnatrium und monochloressigsaurem Natron in möglichst concentrirter Lösung, versieht den Kolben mit einem durchbohrten Kork, fügt ein nicht zu enges Glasrohr ein und stellt den so beschickten Apparat in ein bedecktes Wasserbad, welches auf Siedetemperatur erhalten wird. Schon nach kurzer Zeit entsteht Orthonitrophenoxylessigsäure, jedoch erst nach längerem Erhitzen auf 100° ist die Umsetzung vollendet, was daran erkannt werden kann, dass die ursprünglich schön weinrothe Färbung der Flüssigkeit einer gelben bis rothgelben gewichen ist. Auch hierbei wird ein grosser Theil des angewendeten Nitrophenolnatriums in der Weise zersetzt, dass Nitrophenol frei wird, dasselbe kann jedoch nicht entweichen, sondern bleibt im Kolben oder sublimirt in das aufgesetzte Glasrohr. Nach Beendigung des Processes lässt man erkalten, filtrirt vom ausgeschiedenen Nitrophenol ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Die ausfallende O-Nitrophenoxylessigsäure ist nur durch wenig Nitrophenol verunreinigt und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel Wasser, welchem man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, vollkommen rein erhalten.

Zur Prüfung der Ausbeute, welche die geschilderte Darstellungsmethode an O-Nitrophenoxylessigsäure gewährt, wurden folgende quantitative Versuche ausgeführt:

1) 30 Grm. Nitrophenol und 20 Grm. Monochloressigsäure lieferten nach 20stündigem Erhitzen 9 Grm. reine O-Nitrophenoxylessigsäure, während 20 Grm. freies Nitrophenol zurückerhalten wurden.

2) 30 Grm. Nitrophenol und 20 Grm. Monochloressigsäure lieferten nach 10stündigem Erhitzen 13 Grm. reine O-Nitrophenoxylessigsäure und 18 Grm. freies Nitrophenol

3) 30 Grm. Nitrophenol und 20 Grm. Monochloressigsäure lieferten nach 11stündigem Erhitzen 17 Grm. reine O-Nitrophenoxylessigsäure und 11 Grm. freies Nitrophenol.

4) 30 Grm. Nitrophenol und 20 Grm. Monochloressig-

säure lieferten nach 5stündigem Erhitzen 8 Grm. reine O-Nitrophenoxylessigsäure und 5 Grm. freies Nitrophenol, während noch 11 Grm. Nitrophenol in der Flüssigkeit als Nitrophenolnatrium enthalten waren.

Dauer des Erhitzens	Verhältn. d. Moleculargew. der in Reaction getretenen Mengen von Nitrophenol (= 1) u. Monochlor-essigsäure	Ausbeute berechn. auf die in Reaction getretenen Mengen von Nitro-phenol	u. Monochlor-essigsäure
1) 20 Stdn. mit Unterbrechung	1 : 2,9	63,5 %	21,6 %
2) 10 Stdn. mit Unterbrechung	1 : 2,4	76,4 „	31,2 „
3) 11 Stunden ununterbrochen	1 : 1,6	63,2 „	40,8 „
4) 5 Stunden ununterbrochen	1 : 2,1	40,3 „	19,2 „

Aus den gefundenen Werthen ist ersichtlich, dass in der Regel 10—11stündiges Erhitzen erforderlich ist, um die möglichst grösste Ausbeute an O-Nitrophenoxylessigsäure zu erzielen. Leider lässt dieselbe, namentlich wenn sie auf die verwendete Menge von Monochloressigsäure bezogen wird, immer noch zu wünschen übrig, doch dürfte sich das angegebene Verfahren vor Allem deswegen empfehlen, weil der zur Verwendung kommende Apparat wenig oder gar keiner Beaufsichtigung bedarf.

Ganz besonders mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei der Darstellung von O-Nitrophenolnatrium und monochloressigsaurem Natron jeder Ueberschuss von freiem oder kohlensaurem Alkali sorgfältig vermieden werden muss; wendet man diese Vorsicht nicht an, so wird die Ausbeute durch sich bildende Glycolsäure stark beeinträchtigt.

Zu gleichen Resultaten gelangt man, wenn äquivalente Mengen von O-Nitrophenolnatrium und monochloressigsaurem Natron in wässriger Lösung im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt werden; nur dass in diesem Falle der Process etwas schneller verläuft.

Die in oben angegebener Weise dargestellte O-Nitrophenoxylessigsäure krystallisirt aus Wasser in unvollkommen

ausgebildeten Pyramiden, welche sich zu spiessigen Aggregaten vereinigen. In regulären Octaëdern, der Angabe Fritzsche's entsprechend, konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden. Zwar zeigten die sie bildenden Pyramiden oft Axenverhältnisse, welche ihre Einreihung in das reguläre System zu rechtfertigen schienen, doch wurde andererseits durch Anwendung von polarisirtem Licht Doppelbrechung der Substanz und somit ihre Zugehörigkeit zu einem anderen als dem regulären Krystallsystem nachgewiesen.

Die Säure schmilzt bei 156,5°, zeigt gelblichweisse Färbung und besitzt im Uebrigen die von Fritzsche ausführlich beschriebenen Eigenschaften. Ihre Reinheit bestätigen ausserdem folgende Analysen:

1) 0,3444 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6155 Grm. CO_2 (entsprech. 0,16786 Grm. C) und 0,1170 Grm. H_2O (entsprech. 0,01303 Grm. H).

2) 0,2453 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 15,0 Ccm. N bei 17° und 764 Mm. Bar. (entsprechend 0,0175 Grm. N).

Die Substanz $C_8H_7NO_5$ enthält:			Gefunden. 1.	2.
C_8	= 96	= 48,73 %	48,74	—
H_7	= 7	= 3,55 „	3,78	—
N	= 14	= 7,11 „	—	7,13
O_5	= 80	= 40,61 „	—	—
	197	100,00		

Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure.

Als reducirende Mittel, deren Einwirkung auf O-Nitrophenoxylessigsäure theils in wässriger, theils in alkoholischer Lösung geprüft wurde, kamen Natriumamalgam, Schwefelammonium, Eisen mit Essigsäure und Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zur Verwendung.

Die Reduction liefert immer dasselbe Endprodukt, nämlich O-Amidophenoxylessigsäure beziehentlich deren „Anhydrid", nur wird dieses bei Anwendung sauer reagirender Lösungen immer direct erhalten, während durch Reduction in alkalisch reagirenden Lösungen verschiedene, von der

O-Nitrophenoxylessigsäure sich ableitende Azoverbindungen als Zwischenstufen isolirt werden können.

In der folgenden Beschreibung des Reductionsvorganges wird der grösseren Uebersichtlichkeit wegen von diesem Unterschied Gebrauch gemacht, und Reduction in alkalischer und solche in saurer Lösung unterschieden werden.

A. Reduction in alkalisch reagirenden Lösungen.

Das geeignetste Mittel zur Reduction in alkalisch reagirender Lösung ist das Natriumamalgam aus dem Grunde, weil man bei seiner Verwendung in jedem Augenblicke mit ziemlicher Sicherheit angeben kann, bis zu welchem Grade die Reduction vorgeschritten ist. Als Haupterforderniss muss vorausgesetzt werden, dass man ein gleichmässig gemischtes Amalgam von genau bekanntem Gehalt an Alkali — am besten 4 % — zur Verfügung hat und dieses nur in kleinen Portionen in die zu reducirende Lösung einträgt. Sind beide Bedingungen erfüllt, so genügt fast die theoretisch nöthige Menge.

Der durch Zersetzung von Natriumamalgam frei werdende Wasserstoff wirkt auf eine wässrige Lösung von orthonitrophenoxylessigsaurem Natron in der Weise ein, dass der Reihe nach Azoxyorthophenoxylessigsäure, Azoorthophenoxylessigsäure, Hydrazoorthophenoxylessigsäure und Amidoorthophenoxylessigsäure gebildet werden. Der Verlauf der Reduction lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen[1]):

I. $$2\left\{C\begin{cases}H_2\\OC_6H_4,NO_2\end{cases}COOH\right\}+3H_2=\left\{\begin{matrix}C\begin{cases}H_2,COOH\\OC_6H_4,N\end{cases}\\O\\C\begin{cases}OC_6H_4,N\\H_2,COOH\end{cases}\end{matrix}\right\}+3H_2O.$$

[1]) Um Wiederholungen zu vermeiden, wurden an dieser Stelle die chemischen Vorgänge, welche die angeführten Gleichungen veranschaulichen sollen, nicht in Worten wiedergegeben. Die erforderlichen Erklärungen finden sich bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen. — Der Stickstoff ist in den hier für die Azoverbindungen gebrauchten Formeln immer als dreiwerthig angenommen worden.

II. $$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\} O + H_2 = \left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\} + H_2O.$$

III. $$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\} + H_2 = \left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, NH \} \\ C\{OC_6H_4, NH \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\}$$

IV. $$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, NH \} \\ C\{OC_6H_4, NH \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\} + H_2 = 2\left\{C\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_4, NH_2 \end{matrix}\} COOH\right\}$$

Einigermaassen erschwert wird die Reingewinnung der genannten Azoverbindungen dadurch, dass die durch die Gleichungen I—IV dargestellten Vorgänge nicht streng nach einander, sondern zum Theil neben einander verlaufen. Am leichtesten wird Azoorthophenoxylessigsäure erhalten, am schwierigsten dagegen Hydrazoorthophenoxylessigsäure. Zum grössten Theil scheint dieser Uebelstand seine Begründung darin zu haben, dass die zu reducirende Lösung infolge ihres während des Processes wachsenden specifischen Gewichtes nicht immer gleichmässig gemischt ist. Häufiges Umrühren oder noch besser Umschütteln ist deshalb unerlässlich. Nähere Angaben über das Verfahren finden sich bei der Beschreibung der Darstellungsweisen der einzelnen Verbindungen.

I. Azoxyorthophenoxylessigsäure,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\} O = C_{16}H_{14}N_2O_7.$$

Azoxyorthophenoxylessigsäure bildet sich, wenn den beiden Nitrylen, welche in je zwei Molekülen O-Nitrophenoxylessigsäure enthalten sind, durch sechs Atome nascirenden Wasserstoffs drei Atome Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von drei Molekülen Wasser entzogen werden. Dieser Vorgang wird durch die Gleichung I auf Seite 151 ausgedrückt.

Genannte Säure entsteht ferner durch Oxydation von Hydrazoorthophenoxylessigsäure.

Am zweckmässigsten stellt man sie auf folgende Weise dar:

Eine warme Lösung von 5 Thln. trocknen kohlensauren Natrons in 140 Thln. Wasser wird durch Hinzufügen von 18,6 Thln. O-Nitrophenoxylessigsäure genau neutralisirt. In die so erhaltene, etwa 15proc. Lösung von o-nitrophenoxylessigsaurem Natron werden 160—170 Thle. 4proc. Amalgams nach und nach in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln eingetragen. Hierbei tritt keine sichtbare Entbindung von Wasserstoff, dagegen ziemlich starke Erwärmung ein. Man hat dafür zu sorgen, dass die Temperatur der Lösung möglichst zwischen 50°—60° erhalten wird. Die ursprünglich weingelbe Masse färbt sich im Verlaufe der Reduction roth. Nachdem alles Natriumamalgam eingetragen ist, wird die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Quecksilber abgegossen und erkalten gelassen. Sie erstarrt hierbei zu einem gelben Brei, welchen man absaugt und in wenig Wasser löst. Die Lösung ist, nachdem sie filtrirt wurde, mit Salzsäure anzusäuern, die ausgeschiedene Substanz abzusaugen, mit Wasser zu waschen und aus stark verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Der so erhaltene, lange gelbe Nadeln bildende Körper ist noch keine reine Azoxyorthophenoxylessigsäure, sondern ein Gemisch von letzterer und Azoorthophenoxylessigsäure. Um ein vorläufiges Urtheil über den Verlauf der Reduction fällen zu können, nimmt man eine Schmelzpunktbestimmnng der Substanz vor. Schmilzt dieselbe bei 162° oder niedriger, so würde es unzweckmässig sein, sie weiter auf Azoxyorthophenoxylessigsäure zu verarbeiten, da in diesem Falle die Reduction weiter fortgeschritten ist, und hauptsächlich Azoorthophenoxylessigsäure sich gebildet hat. Ist der Versuch nach Wunsch verlaufen, so muss der gefundene Schmelzpunkt bei 170° oder darüber liegen. Zur Reindarstellung der Azoxyorthophenoxylessigsäure wird das gewonnene Säuregemisch ätherificirt. Man löst es zu diesem Zwecke in starkem Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung, anfangs ohne Er-

wärmen, später unter Erhitzen im Wasserbade, ein. Bei genügender Concentration erstarrt nach Beendigung des Processes die ganze Masse beim Erkalten zu einem rothen Krystallbrei; derselbe ist abzusaugen und mit verdünntem Alkohol zu waschen. Der Alkohol löst den gleichzeitig entstandenen Aethyläther der Azoorthophenoxylessigsäure, welcher die intensive Rothfärbung verursacht, so dass die Substanz sich während des Auswaschens hellgelb färbt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle wird der auf dem Filter zurückbleibende Aethyläther der Azoxyorthophenoxylessigsäure in langen, weissen Nadeln erhalten. Um aus dem azoxyorthophenoxylessigsauren Aethyl die freie Azoxyorthophenoxylessigsäure darzustellen, führt man es durch Zersetzen mit Kalilauge in das Kalisalz derselben über, zerlegt letzteres durch Salzsäure und krystallisirt die ausfallende Azoxyorthophenoxylessigsäure aus Wasser um.

Die beschriebene Darstellungsmethode gewährt wechselnde Ausbeuten von der gewünschten Säure, weil durch das mehrfach zu wiederholende Umkrystallisiren ein Verlust nicht zu vermeiden ist oder nur auf Kosten der Reinheit der Substanz zu umgehen sein würde.

Die mit der mehrmals umkrystallisirten Säure vorgenommenen analytischen Bestimmungen lieferten folgende Resultate:

1) 0,1890 Grm. bei 120°—130° getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 13,4 Ccm. N bei 12° und 746 Mm. Bar. (entsprechend 0,0156 Grm. N).

2) 0,1780 Grm. bei 120°—130° getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3620 Grm. CO_2 (entspr. 0,09873 Grm. C) und 0,0680 Grm. H_2O (entspr. 0,00755 Grm. H).

3) 0,2335 Grm. bei 120°—130° getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4740 Grm. CO_2 (entspr. 0,12927 Grm. C) und 0,0905 Grm. H_2O (entspr. 0,01005 Grm. H).

4) 0,2880 Grm. aus Wasser umkrystallisirte, lufttrockne Substanz verloren beim Trocknen bei 125° bis zum constanten Gewicht 0,0143 Grm. H_2O.

5) 0,1640 Grm. aus Wasser umkryst., lufttrockne Subst. verloren beim Trocknen bei 125° bis zum constanten Gew. 0,0080 Grm. H_2O.

6) 0,1125 Grm. aus Wasser umkrystallisirte, lufttrockne Substanz, welche 5—6 Tage mit der Mutterlauge in Berührung gewesen waren,

verloren beim Trocknen bei 130° bis zum constanten Gewicht 0,0080 Grm. H_2O.

Die Substanz $C_{16}H_{14}N_2O_7$ enthält:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{16} = 192	= 55,49 %		—	55,46	55,36
H_{14} = 14	= 4,05 „		—	4,24	4,31
N_2 = 28	= 8,09 „		8,25	—	—
O_7 = 112	= 32,37 „		—	—	—
346	100,00				

Die Substanz $C_{16}H_{14}N_2O_7 + H_2O$ enthält:			Gefunden:	
			4.	5.
$C_{16}H_{14}N_2O_7$	= 346	= 95,05 %	—	—
H_2O	= 18	= 4,95 „	4,97	4,88
364	100,00			

Die Substanz $C_{16}H_{14}N_2O_7 + 1^1/_2H_2O$ enthält:			Gefunden:
			6.
$C_{16}H_{14}N_2O_7$	= 346	= 92,76 %	—
$1^1/_2H_2O$	= 27	= 7,24 „	7,11
373	100,00		

Die Azoxyorthophenoxylessigsäure krystallisirt aus wässerigen oder verdünnt alkoholischen Lösungen mit einem Molekül Krystallwasser entweder in kurzen, schlecht ausgebildeten Prismen oder in Skalenoëdern. Die letzteren Krystallformen zeigen grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden des Kalkspaths. Sie stimmen auch darin mit jenen überein, dass sie häufig von zahlreichen Blätterdurchgängen beziehentlich Spaltungsflächen durchsetzt sind und rhomboëdrisch spalten. Lässt man die Krystalle längere Zeit mit ihrer Mutterlauge in Berührung, so gehen sie immer freiwillig in Rhomboëder über, indem sie noch ein halbes Molekül Krystallwasser aufnehmen.

Die wasserfreie Substanz sieht fast rein weiss, die ein Molekül Krystallwasser besitzende schwefelgelb aus, während die Farbe der mit $1^1/_2$ Mol. Wasser auskrystallisirten Rhomboëder kanariengelb ist. Um den Körper wasserfrei zu erhalten, ist längeres Erhitzen auf 120°—130° erforderlich. Ausser in Wasser und Alkohol, in denen Azoxyorthophenoxylessigsäure mit hellgelber Farbe löslich ist, wird sie mit derselben Färbung noch gelöst von wässrigen Alka-

lien, Salzsäure und Eisessig. Dagegen löst sie sich in starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit rother Farbe.

In wasserfreiem Aether und Benzol ist sie unlöslich. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 186°—187°. Erhitzt man sie vorsichtig auf einem Platinblech über der Flamme, so schmilzt sie zunächst zu einer gelben Flüssigkeit, verpufft stärker erhitzt unter Ausstossen gelber Dämpfe und Zurücklassen einer voluminösen, schwer verbrennlichen Kohle. Eine warme wässrige Lösung von Azoxyorthophenoxylessigsäure reagirt stark sauer, giebt mit essigsaurem Blei versetzt sofort einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, während salpetersaures Silber und Chlorbaryum in der Wärme keinen solchen hervorbringen und erst beim Erkalten der Lösung hellgelb gefärbte, krystallinische Niederschläge verursachen. Giesst man zu einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol alkoholisches Ammoniak, so erfolgt sofort Ausscheidung von gelbem azoxyorthophenoxylessigsaurem Ammon.

Im Allgemeinen ist die neue Säure als solche gut charakterisirt; sie vermag Kohlensäure aus ihren Verbindungen in Freiheit zu setzen und liefert schön krystallisirende Salze. Bei der Darstellung der letzteren geht man am vortheilhaftesten vom Ammonsalz aus.

Azoxyorthophenoxylessigsaures Ammon,

$$\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H_2, COONH_4 \\ OC_6H_4, N \end{matrix}\right\} \\ C\left\{\begin{matrix} OC_6H_4, N \\ H_2, COONH_4 \end{matrix}\right\} \end{matrix} O \right\} = C_{16}H_{20}N_4O_7.$$

Zur Darstellung von azoxyorthophenoxylessigsaurem Ammon löst man reine Azoxyorthophenoxylessigsäure in $99^1/_2$ % Alkohol und versetzt die Lösung entweder mit starkem alkoholischem Ammoniak oder leitet in dieselbe einen Strom trocknen Ammoniakgases ein. In beiden Fällen fällt das chemisch reine Salz als mikrokrystallinischer Niederschlag nieder, welcher aus hellgelb gefärbten, schlecht conturirten Blättchen besteht.

Analyse:

0,1535 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 19,1 Ccm. N bei 11° und 748 Mm. Bar. (entspr. 0,022412 Grm. N).

Die Substanz $C_{16}H_{20}N_4O_7$ enthält:	Gefunden:
N = 14,74 %	14,60

Azoxyorthophenoxylessigsaures Ammon ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether dagegen unlöslich.

Die wässrige Lösung des Salzes besitzt weingelbe Färbung, reagirt neutral und giebt folgende Reactionen:

$BaCl_2$: gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels auch beim Erwärmen nicht löslich, in Essigsäure löslich.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$: gelblich weisser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen löslich, in Essigsäure ebenfalls löslich.

$AgNO_3$: hellgelber Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen nur wenig löslich, in Essigsäure und Salpetersäure löslich.

Fe_2Cl_6: hellgelber Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen etwas löslich, in Salzsäure löslich.

$CuSO_4$: hellgrüner Niederschlag.

$HgCl_2$ und $MgSO_4$ liefern keinen Niederschlag.

Azoxyorthophenoxylessigsaures Silber
(neutrales Salz),

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOAg \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOAg \} \end{matrix} O \right\} = C_{16}H_{12}N_2O_7Ag_2.$$

Wird eine wässrige Lösung von neutralem azoxyorthophenoxylessigsaurem Ammon mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt das neutrale Silbersalz als hellgelber Niederschlag aus. Man saugt denselben ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Wasser um.

Analysen:

1) 0,1385 Grm. bei 100°—110° getrockneter Substanz lieferten beim Einäschern 0,0530 Grm. Silber.

2) 0,1210 Grm. bei 100°—110° getrockneter Substanz lieferten 0,0465 Grm. Silber.

Die Substanz $C_{16}H_{12}N_2O_7Ag_2$ enthält:			Gefunden: 1.	2.
$C_{16}H_{12}N_2O_7$	= 344	= 61,43 %	—	—
Ag_2	= 216	= 38,57 „	38,27	38,43
	560	100,00		

Das Salz ist in Wasser und Alkohol mit hellgelber Farbe löslich, es krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel wasserfrei in kleinen, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, deren Habitus grosse Aehnlichkeit mit demjenigen des Orthoklases besitzt. Die Farbe der krystallisirten Substanz ist kanariengelb. Sie zersetzt sich beim Erhitzen auf 130°—140° allmählich unter Bräunung; einer höheren Temperatur ausgesetzt erfolgt die Zersetzung plötzlich unter Freiwerden gelber Dämpfe. Aus diesem Grunde ist die directe Bestimmung ihres Silbergehaltes durch Einäschern häufig mit einem Verlust verbunden. Umgehen lässt sich ein solcher, wenn die Analyse in der Weise vorgenommen wird, dass man die Substanz in einem Porcellantiegel mit wenig Alkohol übergiesst und diesen anzündet.

Azoxyorthophenoxylessigsaures Silber (saures Salz),

$$\left\{\begin{matrix} C\begin{cases} H_2, COOAg \\ OC_6H_4, N \end{cases} \\ C\begin{cases} OC_6H_4, N \\ H_2, COOH \end{cases} \end{matrix} O \right\} = C_{16}H_{13}N_2O_7Ag.$$

Saures azoxyorthophenoxylessigsaures Silber wurde dadurch erhalten, dass eine warme wässrige Lösung von Azoxyorthophenoxylessigsäure mit salpetersaurem Silber versetzt, der sich beim Erkalten bildende Niederschlag von neutralem und saurem Silbersalz abfiltrirt, und das Filtrat weiter eingeengt worden war. Nach längerem Stehen des letzteren schieden sich aus ihm schwefelgelbe Krystalle ab,

welche aus Wasser umkrystallisirt und über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Analyse:

0,1485 Grm. Substanz lieferten beim Einäschern 0,0350 Grm. Silber.

Der Körper $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$ enthält:			Gefunden:
$C_{16}H_{13}N_2O_7$	= 345	= 76,16 %	—
Ag	= 108	= 23,84 „	23,57
	453	100,00	

Das saure Silbersalz ist leichter löslich als das neutrale; seine wässrige Lösung reagirt schwach sauer.

Azoxyorthophenoxylessigsaurer Baryt,

$$\left.\begin{matrix} C\{H_2, COO \\ C\{OC_6H_4, N \end{matrix}\right\}O\Big\}Ba\Big\} + 2H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_7Ba + 2H_2O.$$

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von azoxyorthophenoxylessigsaurem Ammon mit Chlorbaryum fällt das Barytsalz als hellgelber, schwerer, krystallinischer Niederschlag aus. Man hat, um den Körper rein zu erhalten, nur nöthig, ihn auf einem Filter zu sammeln und mehrere Male mit Wasser auszuwaschen.

Analysen:

1) 0,1315 Grm. lufttrockner Substanz lieferten beim Einäschern 0,0495 Grm. $BaCO_3$ (entsprech. 0,034424 Grm. Ba).

2) 0,1190 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 120° bis zum constanten Gewichte 0,0085 Grm. H_2O und lieferten beim Einäschern 0,0450 Grm. $BaCO_3$ (entspr. 0,031295 Grm. Ba).

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_7Ba + 2H_2O$ enthält:			Gefunden. 1.	2.
$C_{16}H_{12}N_2O_7$	= 344	= 66,54 %	—	—
Ba	= 137	= 26,50 „	26,18	26,30
$2H_2O$	= 36	= 6,96 „	—	7,14
	517	100,00		

Wie die angeführten Analysen zeigen, enthält der azoxyorthophenoxylessigsaure Baryt 2 Mol. Krystallwasser, von

denen es durch Trocknen bei 120° befreit werden kann. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in kurzen, das Licht stark doppelt brechenden Prismen. Essigsäure und stärkere Mineralsäuren lösen das Salz leicht auf.

Azoxyorthophenoxylessigsaures Aethyl,

$$\left\{\begin{matrix} C\begin{cases} H_2, COOC_2H_5 \\ OC_6H_4, N \end{cases} \\ C\begin{cases} OC_6H_4, N \\ H_2, COOC_2H_5 \end{cases} \end{matrix}\right\} O = C_{20}H_{22}N_2O_7.$$

Schon oben bei der Beschreibung der Darstellungsmethode der Azoxyorthophenoxylessigsäure wurde erwähnt, dass der Aethyläther derselben leicht erhalten werden kann, wenn man in eine alkoholische Lösung genannter Säure trocknes Salzsäuregas einleitet. Dieselbe Verbindung kann auch dadurch gewonnen werden, dass man azoxyorthophenoxylessigsaures Silber in Alkohol suspendirt, eine genügende Menge Jodäthyl zusetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade digerirt. Hierbei löst sich das verwendete Silbersalz nach und nach auf, und Jodsilber wird in gleichem Maasse abgeschieden. Sobald die Operation beendet ist, filtrirt man von letzterem ab und engt das Filtrat ein. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt azoxyorthophenoxylessigsaures Aethyl aus.

Bei beiden Darstellungsmethoden ist es nicht unbedingt erforderlich, chemisch reine Azoxyorthophenoxylessigsäure anzuwenden. Ein Gemisch von solcher und Azoorthophenoxylessigsäure, wie es durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure mit Natriumamalgam leicht gewonnen werden kann, ist wegen der verschiedenen Löslichkeit der Aether beider Säuren immer dann gut zu gebrauchen, wenn es sich lediglich um Gewinnung von azoxyorthophenoxylessigsaurem Aethyl handelt.

Analysen:

1) 0,4990 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 30,0 Ccm. N bei 12° und 768 Mm. Bar. (entsprechend 0,035994 Grm. N).

2) 0,4702 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 28,7 Ccm. N bei 12° und 754 Mm. Bar. (entsprechend 0,033797 Grm. N).

Die Substanz $C_{20}H_{22}N_2O_7$ enthält:		Gefunden: 1.	2.
N	= 6,97 %	7,21	7,19

Der Körper kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle chemisch rein erhalten werden. Er bildet alsdann lange, weisse Nadeln, welche Seideglanz besitzen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113°—114°. Durch Behandeln mit Kalilauge gelingt es leicht, das azoxyorthophenoxylessigsaure Aethyl in das Kalisalz überzuführen.

2. Azoorthophenoxylessigsäure,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, N\} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOH\} \end{matrix}\right\} = C_{16}H_{14}N_2O_6.$$

Azoorthophenoxylessigsäure bildet sich, wenn den beiden Nitrylen, welche in zwei Molekülen O-Nitrophenoxylessigsäure enthalten sind, durch 8 At. nascirenden Wasserstoffs sämmtlicher Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von 4 Mol. Wasser entzogen wird:

$$2\,C\{H_2, OC_6H_4, NO_2\}COOH + 4H_2 = \left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOH \\ OC_6H_4, N\} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOH\} \end{matrix}\right\} + 4H_2O.$$

Genannte Säure entsteht ferner aus Azoxyorthophenoxylessigsäure dadurch, dass zwei Atome Wasserstoff sich mit dem den beiden Stickstoffatomen gemeinschaftlichen Atom Sauerstoff zu einem Molekül Wasser verbinden, ein Vorgang, welchen Gleichung II auf S. 152 ausdrückt.

Endlich liefert Oxydation von Hydrazoorthophenoxylessigsäure ebenfalls Azoorthophenoxylessigsäure.

Bei der Darstellung derselben wird in ganz analoger Weise wie bei derjenigen von Azoxyorthophenoxylessigsäure verfahren. In eine 15proc. Lösung von o-nitrophenoxyl-

essigsaurem Natron wird ungefähr das 1—$1^1/_3$fache der theoretisch nöthigen Menge von Natriumamalgam nach und nach in kleinen Portionen eingetragen. Werden gleiche Quantitäten O-Nitrophenoxylessigsäure verarbeitet, wie sie bei der Darstellung der Azoxyorthophenoxylessigsäure angegeben wurden, so sind etwa 210—220 Theile 4proc. Amalgam erforderlich. Die Temperatur der Lösung kann während des Eintragens 60° übersteigen, nur muss man auch hierbei durch Umschütteln für gehörige Mischung der sich roth färbenden Flüssigkeit Sorge tragen. Nach Beendigung der Operation wird das ausgeschiedene Quecksilber entfernt, die beim Erkalten erstarrende Masse abgesaugt und in sehr wenig Wasser gelöst. Die Lösung ist zu filtriren und mit Essigsäure unter beständigem Umrühren anzusäuern. Salzsäure bewirkt zwar schnellere Ausscheidung der gebildeten Azoorthophenoxylessigsäure, jedoch ist diese weniger rein, als wenn sie mit Essigsäure gefällt wird.

In den meisten Fällen genügt es, die gewonnene Säure drei- bis viermal aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, um sie in befriedigender Ausbeute chemisch rein zu erhalten. Einige Male dagegen war die Reduction nicht nach Wunsch verlaufen, ohne dass der Grund des Misserfolges sich mit wünschenswerther Sicherheit feststellen liess. Es wurde nämlich einerseits ein durch Azoxyorthophenoxylessigsäure stark verunreinigtes Produkt erhalten, bei dessen Bildung somit die Reduction auf einer zu frühen Stufe stehen geblieben war, andererseits schien in einem zweiten Falle die Reduction zu weit fortgeschritten zu sein, indem beim Ansäuern ausser der gewünschten Azoorthophenoxylessigsäure noch eine grau gefärbte Substanz ausfiel. Letztere ist, wie gleich im Voraus bemerkt werden soll, mit Hydrazoorthophenoxylessigsäure oder mit O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid nicht identisch.

Sie unterscheidet sich von genannten Verbindungen vor allen Dingen durch ihre Unlöslichkeit, eine Eigenschaft, welche alle Versuche, sie zur Analyse chemisch rein zu erhalten, scheitern machte. Die Ursache der erwähnten Abweichungen dürfte ungleichmässig gemischtes Amalgam gewesen sein.

Enthält die Azoorthophenoxylessigsäure bemerkenswerthe Mengen von Azoxyorthophenoxylessigsäure, so schmilzt sie höher als 162°. Es würde alsdann unzweckmässig sein, sie durch Umkrystallisiren reinigen zu wollen, die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren sind einander sehr ähnlich. Die bei der Azoxyorthophenoxylessigsäure beschriebene Trennung durch Ueberführung in die Aethyläther ist nicht anwendbar, wenn es sich um Reindarstellung der Azoorthophenoxylessigsäure handelt, weil ihr Aethyläther sehr schwer chemisch rein erhalten wird. Dagegen führt folgende Methode zum gewünschten Ziele: Man löst das Säuregemisch in heissem Wasser oder heissem, stark verdünnten Alkohol, setzt salpetersaures Silber zu und filtrirt den sich sofort ausscheidenden Niederschlag von azoorthophenoxylessigsaurem Silber heiss ab. Aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich ein Gemisch von wenig azoorthophenoxylessigsaurem Silber und den Silbersalzen der Azoxyorthophenoxylessigsäure aus. Der zuerst abfiltrirte Niederschlag wird mit heissem Wasser mehrere Male ausgezogen, in verdünntem warmen Alkohol suspendirt und durch Salzsäure zersetzt. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten chemisch reine Azoorthophenoxylessigsäure aus.

Analysen:

1) 0,2775 Grm. Substanz, welche bis zu erlangter Gewichtsconstanz getrocknet worden waren, lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5887 Grm. CO_2 (entsprech. 0,1606 Grm. C) und 0,1076 Grm. H_2O (entsprech. 0,0120 Grm. H).

2) 0,2744 Grm. getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 19,3 Ccm. N bei 8° und 765 Mm. Bar. (entsprech. 0,0234688 Grm. N).

3) 0,1485 Grm. getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3170 Grm. CO_2 (entsprech. 0,0864 Grm. C) und 0,0635 Grm. H_2O (entsprech. 0,0070 Grm. H).

4) 0,1978 Grm. getrockneter Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 15,0 Ccm. N bei 21° und 752 Mm. Bar. (entspr. 0,016893 Grm. N).

5) 0,1698 Grm. aus Wasser umkrystallisirter lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht 0,0165 Grm. H_2O.

6) 0,2399 Grm. aus Wasser umkryst. lufttrockner Substanz ver-

loren beim Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht 0,0228 Grm. H_2O.

7) 0,5582 Grm. aus Alkohol umkryst. Substanz, welche acht Tage über Chlorcalcium gestanden hatten, verloren beim Trocknen bei 110° 0,0548 Grm. H_2O.

Die Substanz $C_{16}H_{14}N_2O_6$ enthält:			Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{16}	= 192	= 58,18 %	57,87	—	58,18	—
H_{14}	= 14	= 4,24 „	4,32	—	4,71	—
N_2	= 28	= 8,49 „	—	8,55	—	8,56
O_6	= 96	= 29,09 „	—	—	—	—
	330	100,00				

Die Substanz $C_{16}H_{14}N_2O_6 + 2H_2O$ enthält:			Gefunden:		
			5.	6.	7.
$C_{16}H_{14}N_2O_6$	= 330	= 90,16 %	—	—	—
$2H_2O$	= 36	= 9,84 „	9,72	9,92	9,82
	366	100,00			

Azoorthophenoxylessigsäure krystallisirt aus ihrer wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser in prachtvollen orangefarbenen Nadeln, welche intensiven Seideglanz besitzen. Betrachtet man dieselben im polarisirten Licht, so zeigen sie bei gekreuzten Nicols starke Doppelbrechung und erscheinen goldgelb gefärbt. Die wasserfreie Säure sieht ziegelroth aus, beim Stehen an der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich nach und nach wieder in die wasserhaltige, was äusserlich schon daran erkannt werden kann, dass die ziegelrothe in die goldgelbe Färbung übergeht. Chlorcalcium vermag der Azoorthophenoxylessigsäure das Krystallwasser nicht zu entziehen, Schwefelsäure thut dies nur zum Theil, Trocknen bei 110° vollständig.

Die Säure schmilzt im Röhrchen bei 162° und erstarrt wieder bei 157°—156°. Erhitzt man sie vorsichtig auf Platinblech über der Flamme, so schmilzt sie zunächst zu einer schön weinrothen Flüssigkeit, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Ausstossen gelber Dämpfe und verbrennt schliesslich mit russender Flamme.

Ausser in Wasser und Alkohol ist die Substanz löslich

in Aether, Alkalien und starken Säuren. Ihre Lösungen sind entweder gelb oder roth gefärbt. Diejenige in warmem Wasser vermag blaues Lackmuspapier zu röthen. Sie giebt mit salpetersaurem Silber einen zinnoberrothen, gelatinösen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit vollständig klar erscheinen lässt. Im Ueberschuss des Fällungsmittels ist derselbe in der Wärme etwas löslich. Essigsaures Blei bewirkt einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels schon in der Kälte löst.

Die Salze der Azoorthophenoxylessigsäure sind unschwer darzustellen; sie zeichnen sich durch lebhafte gelbe oder rothe Färbung und, mit Ausnahme des Silbersalzes, durch gutes Krystallisationsvermögen aus.

Azoorthophenoxylessigsaures Kali,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOK \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOK \} \end{matrix}\right\} + 3H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_6K_2 + 3H_2O.$$

Zur Darstellung des azoorthophenoxylessigsauren Kalis löst man Azoorthophenoxylessigsäure in verdünnter reiner Kalilauge, indem man dafür sorgt, dass ein wenig Kali im Ueberschuss vorhanden bleibt. Die Lösung wird hierauf etwas eingeengt und mit so viel $99^1/_2$ proc. Alkohol versetzt, dass eben beginnende Trübung Krystallausscheidung ankündigt. Beim Erkalten krystallisirt neutrales azoorthophenoxylessigsaures Kali in orangefarbenen Blättchen aus, welche dem monoklinen oder triklinen System anzugehören scheinen. Um es zu reinigen, wird es abfiltrirt, in wenig Wasser gelöst und unter Zusatz von Alkohol auskrystallisiren gelassen.

Analysen:

1) 0,2425 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bis zu erreichter Gewichtsconstanz bei 155° 0,0285 Grm. H_2O.

2) 0,1387 Grm. lufttrockner Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0517 Grm. K_2SO_4 (entsprech. 0,0232 Grm. K).

3) 0,1657 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bis zu erreichter Gewichtsconstanz bei 155° 0,0195 Grm. H_2O.

4) 0,1303 Grm. lufttrockn. Substanz lieferten 0,0490 Grm. K_2SO_4 (entsprech. 0,0220 Grm. K).

5) 0,2140 Grm. wasserfr. Substanz (von Analyse 1) nahmen beim Stehen an der Luft 0,0285 Grm. H_2O auf.

6) 0,1462 Grm. wasserfreie Subst. (von Analyse 3) nahmen beim Stehen an der Luft 0,0195 Grm. H_2O auf.

Der Körp. $C_{16}H_{12}N_2O_6K_2 + 3H_2O$ enthält:			Gefunden:					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
$C_{16}H_{12}N_2O_6$	= 328	= 71,30 %	—	—	—	—	—	—
K_2	= 78	= 16,96 „	—	16,73	—	16,88	—	—
$3H_2O$	= 54	= 11,74 „	11,75	—	11,77	—	11,75	11,77
	460	100,00						

Die Analysen zeigen, dass das azoorthophenoxylessigsaure Kali mit 3 Mol. Wasser krystallisirt. Letzteres wird durch Erhitzen auf 100° nur theilweise entfernt; erst durch anhaltendes Trocknen bei 150° gelingt es, den Körper wasserfrei zu erhalten. Er sieht alsdann roth aus und ist sehr hygroskopisch. Schon beim Stehen an der Luft werden von ihm genau 3 Mol. Wasser wieder aufgenommen. Die Substanz ist in Wasser in hohem Grade, in stark verdünntem Alkohol etwas weniger löslich. Die Löslichkeit wird durch vorhandenes freies Alkali bedeutend verringert. Starke Säuren setzen aus den Lösungen Azoorthophenoxylessigsäure in Freiheit. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt neutral und giebt folgende Reactionen:

$BaCl_2$: rother, krystallinischer Niederschlag, welcher sich zu Boden setzt, in der Kälte erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort auftritt.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$: orangefarbener, flockiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen und in Mineralsäuren löslich.

$AgNO_3$: zinnoberrother, gelatinöser Niederschlag, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich, bei Zusatz von letzterer scheidet sich nach kurzer Zeit die freie Säure ab.

$FeCl_3$: orangefarbener Niederschlag.

$CuSO_4$: bräunlich gelber Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

$HgCl_2$: rother Niederschlag, tritt erst nach starkem Kochen auf.

$MgSO_4$: orangefarbener krystallinischer Niederschlag, in der Kälte erst nach einiger Zeit.

Azoorthophenoxylessigsaures Natron,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COONa \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COONa \} \end{matrix}\right\} + 3H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_6Na_2 + 3H_2O.$$

Die Darstellung und Reinigung dieses Salzes wird in ganz gleicher Weise vorgenommen, wie sie beim azoorthophenoxylessigsauren Kali angegeben wurde. In seinen Krystallformen und sonstigen Eigenschaften gleicht es dem Kalisalz vollkommen, nur ist es im wasserhaltigen Zustande mehr gelbroth als orange gefärbt.

Analysen:

1) 0,1142 Grm. lufttrockner Substanz lieferten nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0382 Grm. Na_2SO_4 (entspr. 0,01237 Grm. Na).

2) 0,1248 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 150°—160° bis zu erlangter Gewichtsconstanz 0,0160 Grm. H_2O.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_6Na_2 + 3H_2O$ enthält:			Gefunden: 1.	2.
$C_{16}H_{12}N_2O_6$	= 328	= 76,63 %	—	—
Na_2	= 46	= 10,75 „	10,83	—
$3H_2O$	= 54	= 12,62 „	—	12,82
	428	100,00		

Azoorthophenoxylessigsaures Silber,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COOAg \\ OC_6H_4, N \} \\ C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COOAg \} \end{matrix}\right\} + 3H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_6Ag_2 + 3H_2O.$$

Schon oben bei der Beschreibung der Darstellungsmethode von Azoorthophenoxylessigsäure wurde erwähnt, dass deren Silbersalz direct durch Versetzen einer Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber gewonnen werden kann.

Handelt es sich um eine Reindarstellung desselben, so empfiehlt sich das angegebene Verfahren deswegen nicht, weil sich bei ihm neben dem neutralen Salz saures Salz zu bilden scheint. Es gelang zwar nicht, letzteres zu isoliren, doch lassen die angestellten Analysen diesen Schluss gerechtfertigt erscheinen. Zweckmässiger ist es, folgendermaassen zu verfahren: Eine verdünnte Lösung von azoorthophenoxylessigsaurem Kali oder Natron wird erhitzt und mit salpetersaurem Silber versetzt. Der entstehende zinnoberrothe Niederschlag, welcher sich zu Boden setzt, ist durch Decantiren mehrfach mit heissem Wasser auszuziehen, sodann auf einem Filter zu sammeln, abzusaugen und nach einander mit heissem Wasser, Alkohol und Aether zu waschen. Die letztgenannten Waschflüssigkeiten werden angewendet, um die sich fest zusammensetzende Substanz leichter lufttrocken zu erhalten.

Analysen:

1) 0,1422 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 150°—160° bis zu erlangter Gewichtsconstanz 0,0137 Grm. H_2O und lieferten beim Einäschern 0,0513 Grm. Ag.

2) 0,1190 Grm. Substanz, ebenso behandelt, verloren 0,0115 Grm. H_2O und lieferten 0,0429 Grm. Ag.

Die Subst. $C_{16}H_{12}N_2O_6Ag_2 + 3H_2O$ enthält:			Gefunden: 1.	2.
$C_{16}H_{12}N_2O_6$	= 328	= 54,85 %	—	—
Ag_2	= 216	= 36,12 „	36,08	36.05
$3H_2O$	= 54	= 9,03 „	9,63	9,66
	598	100,00		

Der Körper ist amorph und im lufttrocknen Zustande mit 3 Mol. Wasser verbunden, welche schwer zu entfernen sind. Beim Erhitzen auf 100°—105° entweicht nur 1 Mol., der Rest erst bei 150°—160° vollständig, doch tritt hierbei sehr leicht Zersetzung ein. Dieselbe findet explosionsartig statt, wenn das Salz schnell über 170° erhitzt wird. Seine Einäscherung muss deshalb zur Vermeidung eines Verlustes in gleicher Weise ausgeführt werden, wie sie bei dem azooxyorthophenoxylessigsaurem Silber angegeben wurde. Versuche, die Substanz umzukrystallisiren, gaben keine befriedigenden Resultate. Sie wurde zwar in kleinen, aus ziegel-

rothen Nädelchen bestehenden Flocken krystallisirt erhalten, doch lieferten die damit angestellten Analysen immer zu grossen Silbergehalt. In Ammoniak ist das Salz leicht löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, soweit sie nicht eine Zersetzung der Substanz verursachen, ist sie schwer löslich oder ganz unlöslich.

Azoorthophenoxylessigsaurer Baryt,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COO \\ OC_6H_4, N \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COO \end{matrix}\right\}Ba\Big\} + 2H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_6Ba + 2H_2O.$$

Um azoorthophenoxylessigsauren Baryt zu erhalten, versetzt man eine concentrirte Lösung des Natron- oder Kalisalzes mit Chlorbaryum, saugt den entstehenden Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um.

Analyse:

0,1511 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 165° bis zu erlangter Gewichtsconstanz 0,0108 Grm. H_2O und lieferten beim Einäschern 0,0583 Grm. $BaCO_3$ (entspr. 0,040544 Grm. Ba).

Die Subst. $C_{16}H_{12}N_2O_6Ba + 2H_2O$ enthält:			Gefunden:
$C_{16}H_{12}N_2O_6$	= 328	= 65,47 %	—
Ba	= 137	= 27,34 „	26,83
$2H_2O$	= 36	= 7,19 „	7,15
	501	100,00	

Der Körper bildet kurze Prismen von gelbrother Farbe. Er ist in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol wenig, in heissem Wasser etwas mehr löslich und krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

Azoorthophenoxylessigsaurer Kalk,

$$\left\{\begin{matrix} C\{H_2, COO \\ OC_6H_4, N \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} C\{OC_6H_4, N \\ H_2, COO \end{matrix}\right\}Ca\Big\} + 8H_2O = C_{16}H_{12}N_2O_6Ca + 8H_2O.$$

Aus einer Mischung concentrirter Lösungen von azoorthophenoxylessigsaurem Kali und Chlorcalcium scheidet

sich das Kalksalz als rother Niederschlag ab, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Analyse:

0,2805 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 185° bis zu erlangter Gewichtsconstanz 0,0793 Grm. H_2O und lieferten nach dem Einäschern 0,0310 Grm. CaO (entspr. 0,0221 Grm. Ca).

Die Subst. $C_{16}H_{12}N_2O_6Ca + 8H_2O$ enthält:			Gefunden:
$C_{16}H_{12}N_2O_6$	= 328	= 64,06 %	—
Ca	= 40	= 7,81 „	7,88
$8H_2O$	= 144	= 28,13 „	28,27
	512	100,00	

Der Körper krystallisirt mit 8 Mol. Krystallwasser in prachtvollen goldrothen Nadeln. Dieselben scheinen dem monoklinen System anzugehören; es können Prismen, Domen und Pinakoïde gut an ihnen unterschieden werden.

Ausser in Wasser ist azoorthophenoxylessigsaurer Kalk auch in verdünntem Alkohol löslich.

Azoorthophenoxylessigsaures Aethyl,

$$\left\{\begin{matrix} C\begin{cases} H_2, COOC_2H_5 \\ OC_6H_4, N \end{cases} \\ C\begin{cases} OC_6H_4, N \\ H_2, COOC_2H_5 \end{cases} \end{matrix}\right\} = C_{20}H_{22}N_2O_6.$$

Wird in eine alkoholische Lösung von Azoorthophenoxylessigsäure trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so bildet sich zwar azoorthophenoxylessigsaures Aethyl, doch scheint dasselbe von der überschüssigen Salzsäure wieder zersetzt zu werden. Aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung vermochte Wasser nichts auszufällen, wenn dieselbe vorher nicht stark eingeengt wurde. Geschah dies, so setzte sich am Boden des Gefässes eine schmierige Masse ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich war und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die andere zur Aetherificirung angewendete Methode, in warmem Alkohol suspendirtes azoorthophenoxylessigsaures Silber durch Jodäthyl in Jodsilber und azoorthophenoxylessigsaures Aethyl überzuführen, lieferte zwar keine guten, jedoch immerhin

erfolgreiche Resultate. Die vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirte Lösung wurde eingeengt und die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse:

0,1722 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 11,3 Ccm. N bei 21° und 749 Mm. Bar. (entsprech. 0,012674 Grm. N).

Die Substanz $C_{20}H_{22}N_2O_6$ enthält:	Gefunden:
N = 7,25 %	7,36

Azoorthophenoxylessigsäure-Aethyläther krystallisirt in sehr unregelmässig gebildeten, rhomboëderähnlichen Formen, welche vielfach mit einander aggregirt sind und rothe Färbung besitzen. Er ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser ziemlich schwer und in Alkohol sehr leicht löslich. Durch verdünnte wässrige Kalilauge wird die Substanz, welche bei 110°—111° schmilzt, leicht in das Kalisalz übergeführt. Letzteres lieferte, mit Salzsäure zersetzt, freie Azoorthophenoxylessigsäure, deren Schmelzpunkt genau bei 162° lag.

Auf Platinblech vorsichtig über der Flamme erhitzt, schmilzt das azoorthophenoxylessigsaure Aethyl anfangs zu einer rothen Flüssigkeit, verflüchtigt sich jedoch sehr bald, ohne zu verbrennen, in gelben Dämpfen. Schnell erhitzt verbrennt es mit russender Flamme.

Die intensive rothe Färbung, mit welcher sich Azoorthophenoxylessigsäure in absolutem Alkohol löst, liess vermuthen, dass letztere beim Stehen der Lösung ätherificirt werde. Die hierüber angestellten Versuche gaben jedoch ein negatives Resultat. Die rothe Färbung der absolut-alkoholischen Säurelösung dürfte mithin wohl darin begründet sein, dass die Substanz in wasserfreiem Zustande sich gelöst befindet, in welchem sie, wie angegeben wurde, roth aussieht, und dass ihr Krystallwasser vom Alkohol gebunden wird.

3. Hydrazoorthophenoxylessigsäure.

$$\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H_2, COOH \\ OC_6H_4, NH \end{matrix}\right. \\ C\left\{\begin{matrix} OC_6H_4, NH \\ H_2, COOH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} = C_{16}H_{16}N_2O_6.$$

Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen über Hydrazoorthophenoxylessigsäure sind keineswegs als abgeschlossen anzusehen, sie werden vielmehr in Verbindung mit denjenigen über das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid fortgesetzt.

Veranlassung hierzu bietet die weiter unten begründete Vermuthung, dass beide Substanzen in nahen Beziehungen zu einander stehen.

Um aus 2 Mol. O-Nitrophenoxylessigsäure 1 Mol. Hydrazoorthophenoxylessigsäure zu bilden, sind 10 At. Wasserstoff erforderlich. Acht derselben verbinden sich mit den 4 At. Sauerstoff der beiden Nitryle zu 4 Mol. Wasser, die beiden übrigen sättigen je eine Affinität des vorhandenen (als dreiwerthig angenommenen) Stickstoffs.

$$2\left\{C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_4, NO_2 \end{matrix}\right\}COOH\right\} + 5H_2 = \left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H_2, COOH \\ OC_6H_4, NH \end{matrix}\right\} \\ C\left\{\begin{matrix} OC_6H_4, NH \\ H_2, COOH \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} + 4H_2O.$$

Aus einem Molekül Azoorthophenoxylessigsäure entsteht ein Molekül Hydrazoorthophenoxylessigsäure dadurch, dass sich 2 At. Wasserstoff mit dem vorhandenen Stickstoff direct verbinden, ein Vorgang, welchen Gleichung III auf Seite 152 ausdrückt.

Die Darstellung von Hydrazoorthophenoxylessigsäure ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil leichte Zersetzlichkeit, das Charakteristicum aller Hydrazoverbindungen, auch ihr eigen ist.

Durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure mit Natriumamalgam kommt man nur schwer zum Ziele. Es wurde deshalb nur durch einen Versuch die Thatsache con-

statirt, dass sich die in Frage stehende Säure überhaupt dabei bildet. Bei den übrigen Versuchen dagegen diente Azoorthophenoxylessigsäure als Ausgangsmaterial.

Auch durch diese ist es noch nicht gelungen, grössere Quantitäten der freien Säure zu gewinnen, doch wurde deren Kalisalz und Barytsalz rein erhalten und der Analyse unterworfen.

Zu ihrer Darstellung kam folgendes Verfahren in Anwendung:

Eine Lösung von Azoorthophenoxylessigsäure in starkem alkoholischem Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die eintretende Reduction macht sich sehr bald dadurch sichtbar, dass die ursprünglich dunkel-weinrothe Färbung der Lösung heller wird. Man kann den Process durch Erwärmen beschleunigen, nur muss, wenn zum Sieden erhitzt wird, darauf Rücksicht genommen werden, dass immer Schwefelammonium im Ueberschuss bleibt. Im entgegengesetzten Falle tritt wiederum intensive Rothfärbung auf, ein Zeichen, dass die gebildete Hydrazoorthophenoxylessigsäure zu Azoorthophenoxylessigsäure oxydirt wird. Am vortheilhaftesten ist es, die kalt gesättigte Lösung in einem verschlossenen Kolben längere Zeit stehen zu lassen. Es scheidet sich alsdann ein Gemisch von hydrazoorthophenoxylessigsaurem Ammon und Schwefel aus. Dasselbe wird zur Entfernung des letzteren aus Alkohol umkrystallisirt. Versucht man hierauf durch verdünnte Essigsäure die freie Hydrazoorthophenoxylessigsäure auszufällen, so gelingt dies nur zum Theil. Die mit der gewonnenen Substanz angestellten Analysen zeigten, dass dieselbe im Wesentlichen saures hydrazoorthophenoxylessigsaures Ammon war. Sie wurde deshalb durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge in das Kalisalz übergeführt, dieses aus starkem Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

Analysen:

1) 0,1940 Grm. lufttrockner Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0710 Grm. K_2SO_4 (entsprech. 0,03183 Grm. K).

2) 0,1850 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 145° 0,0215 Grm. H_2O.

Die Substanz $C_{16}H_{14}N_2O_6K_2 + 3H_2O$ enthält:			Gefunden: 1.	2.
$C_{16}H_{14}N_2O_6$	= 330	= 71,43 %	—	—
K_2	= 78	= 16,88 „	16,41	—
$3H_2O$	= 54	= 11,69 „	—	11,62
	462	100,00		

Hydrazoorthophenoxylsaures Kali bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Rhomboëder, welche deutliche rhomboëdrische Spaltbarkeit besitzen, stark doppelbrechend, in Wasser und Alkohol leicht löslich und in Aether unlöslich sind. Sie enthalten 3 Mol. Krystallwasser und geben dieses beim Trocknen bei 145° ab. Gleichzeitig verwandelt sich jedoch die Substanz zum Theil in azoorthophenoxylessigsaures Kali und nimmt zinnoberrothe Färbung an.

Die wässrige Lösung des krystallisirten Salzes giebt mit Chlorbaryum, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber hell crêmefarbige Niederschläge, die des getrockneten Salzes dagegen Reactionen, welche deutlich erkennen lassen, dass man es mit einem Gemisch von azoorthophenoxylessigsaurem und hydrazoorthophenoxylessigsaurem Kali zu thun hat. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des wasserhaltigen Salzes mit einigen Tropfen Eisessig, so scheidet sich eine weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz ab.

Dieselbe färbt sich beim Liegen an der Luft oberflächlich gelb, im Röhrchen erhitzt, zersetzt sie sich bei 225° bis 227°, ohne zu schmelzen; auf Platinblech über der freien Flamme vorsichtig erhitzt, bläht sie sich, ebenfalls ohne zu schmelzen, unter Abscheidung einer schwer verbrennlichen Kohle stark auf. Da nur wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte ihre Elementaranalyse bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Anfänglich war versucht worden, aus einer alkoholischen Lösung von hydrazoorthophenoxylessigsaurem Ammon, wie sie durch Reduction der Azoorthophenoxylessigsäure mit alkoholischem Schwefelammonium gewonnen wird, die freie Säure durch Salzsäure auszufällen. Da keine Substanz ausfiel, wurde die mit Salzsäure versetzte Lösung auf dem

Wasserbade eingeengt. Hierbei bildete sich azooxyorthophenoxylessigsaures Aethyl.

Versuche, die gewonnenen hydrazoorthophenoxylessigsauren Salze in wässriger Lösung durch Salzsäure zu zersetzen, lieferten ebenfalls Azoxyorthophenoxylessigsäure vom Schmelzpunkt 185°—186°.

Es muss deshalb angenommen werden, dass Hydrazoorthophenoxylessigsäure durch freie Mineralsäuren in Azooxyorthophenoxylessigsäure übergeführt wird, während die durch den Sauerstoff der Luft verursachte Oxydation nur bis zur Bildung von Azoorthophenoxylessigsäure führt.

Durch Fällen der wässrigen Lösung des oben besprochenen hydrazoorthophenoxylessigsauren Kalis mit Chlorbaryum gelang es noch das Barytsalz zu gewinnen. Dasselbe bildet ein hell crêmefarbiges Pulver und ist mit 2 Mol. Wasser verbunden, welche beim Trocknen bei 130°—140° abgegeben werden. Die Substanz scheint sich jedoch hierbei zu zersetzen, da sie dunkle Färbung annimmt.

Analyse:

0,2350 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen 0,0180 Grm. H_2O und lieferten eingeäschert 0,0920 Grm. $BaCO_3$ (entsprech. 0,0640 Grm. Ba).

Die Subst. $C_{16}H_{14}N_2O_6Ba + 2H_2O$ enthält:			Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_2O_6$	= 330	= 65,61 %	—
Ba	= 137	= 27,23 „	27,23
$2H_2O$	= 36	= 7,16 „	7,66
	503	100,00	

Für die weiteren Versuche, deren Ausführung gegenwärtig in Angriff genommen ist, handelt es sich zunächst darum, grössere Mengen von Hydrazoorthophenoxylessigsäure zu gewinnen. Die bisher erzielten Ausbeuten an solcher sind ausserordentlich schwankend und unbefriedigend.

4. O-Amidophenoxylessigsäure,

$$C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_4, NH_2 \end{Bmatrix} COOH = C_8H_9NO_3.$$

Endprodukt der Reduction von O-Nitrophenoxylessigsäure mittelst Natriumamalgam ist O-Amidophenoxylessig-

säure. Ihre Bildung lässt sich durch die Annahme erklären, dass die beiden Atome Sauerstoff des Nitrils eines Moleküls O-Nitrophenoxylessigsäure gegen 2 At. Wasserstoff ausgetauscht werden, indem sie sich mit weiteren 4 At. Wasserstoff zu 2 Mol. Wasser verbinden. Hierbei geht der fünfwerthige Stickstoff in den dreiwerthigen über.

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,NO_2\end{matrix}\right\}COOH + 3H_2 = C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,NH_2\end{matrix}\right\}COOH + 2H_2O.$$

O-Amidophenoxylessigsäure scheint jedoch im freien Zustande nicht bestehen zu können, wenigstens ist ihre Isolirung zur Zeit noch nicht gelungen. Sie spaltet sich vielmehr in 1 Mol. Wasser und einen Körper, welcher als O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid bezeichnet werden kann, wenn im Namen sein Entstehungsprocess erklärend ausgedrückt werden soll:

$$\underbrace{C_8H_9NO_3}_{\text{O-Amidophenoxyl-essigsäure}} - H_2O = \underbrace{C_8H_7NO_2}_{\text{O-Amidophenoxyl-essigsäureanhydrid}}.$$

Die Substanz wird als Nebenprodukt bei der Darstellung der Azoorthophenoxylessigsäure in folgender Weise gewonnen:

Das Filtrat von dem nach Beendigung der Reduction ausgeschiedenen Natronsalze genannter Säure wird mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die so erhaltene Masse besteht aus viel Chlornatrium, Azoorthophenoxylessigsäure und O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid. Zur Entfernung des Chlornatriums wird dieselbe pulverisirt und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung ist abermals auf dem Wasserbade zur Trockne zu bringen, und der Rückstand mit viel lauwarmem Wasser zu extrahiren. Die wässrige Lösung enthält den grössten Theil des gebildeten O-Amidophenoxylessigsäureanhydrids neben wenig Azoorthophenoxylessigsäure. Zur Entfernung der letzteren wird sie stark eingeengt, die ausgeschiedene Krystallmasse in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene Substanz besteht aus

kurzen Prismen, welche im durchfallenden Lichte farblos, im reflectirten weiss erscheinen, bei 166°—167° schmelzen und sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit dem durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure mittelst Eisenfeile und Essigsäure zu erhaltenden Produkt erweisen.

Die ausführliche Beschreibung des Körpers erfolgt deshalb weiter unten. An dieser Stelle mögen nur die Ergebnisse der angestellten Analysen noch angeführt werden.

Analysen:

1) 0,2115 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5004 Grm. CO_2 (entspr. 0,1365 Grm. C) und 0,0913 Grm. H_2O (entspr. 0,0101 Grm. H).

2) 0,1610 Grm. der nämlichen Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 12,8 Ccm. N bei 8° und 755 Mm. Bar. (entsprech. 0,0154 Grm. N).

Die Substanz $C_8H_7NO_3$ enthält:			Gefunden: 1.	2.
C_8	= 96 =	64,43 %	64,54	—
H_7	= 7 =	4,70 „	4,78	—
N	= 14 =	9,39 „	—	9,56
O_3	= 32 =	21,48 „	—	—
	149	100,00		

Zur Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure in alkalisch reagirender Lösung kam ausser Natriumamalgam auch eine alkoholische Lösung von Aetznatron zur Verwendung. Die hiermit angestellten Versuche, durch welche beabsichtigt wurde, Azoxyorthophenoxylessigsäure darzustellen, nahmen nicht den gewünschten Verlauf. Es zeigte sich, dass alkoholische Natronlauge sehr energisch einwirkt und weitgehende Umsetzungen veranlasst, deren Produkt eine ölige Flüssigkeit ist. Dieselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sehr leicht zersetzlich, so dass alle Bemühungen, sie zur Analyse chemisch rein zu erhalten, fruchtlos waren. Ihr Geruch gleicht vollkommen dem von Meum athamanticum und Levisticum officinale, doch konnte nicht bewiesen werden, ob sie mit dem Camphen genannter Pflanzen etwa identisch ist oder in Beziehungen irgend welcher Art zu demselben steht.

B. Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure in sauer reagirenden Lösungen.

Für sauer reagirende Lösungen ist Natriumamalgam als reducirendes Mittel aus dem Grunde ungeeignet, weil bei seiner Verwendung immer ein grosser, nicht gut berechenbarer Ueberschuss von diesem Reagens erforderlich ist. Es wurden deshalb nur wenige Versuche damit unternommen. Der Erfolg derselben war insofern unbefriedigend, als es bei ihnen nicht, wie bei der Reduction in alkalischer Lösung, glückte, die von der O-Nitrophenoxylessigsäure sich ableitenden Azoverbindungen in einfacher Weise zu isoliren.

Wird O-Nitrophenoxylessigsäure der Reduction durch Eisenfeile und Essigsäure unterworfen, so entsteht, wie schon mehrfach erwähnt wurde, O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid, wird dagegen eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür als Reductionsmittel angewendet, so bildet sich stets entweder neben dem genannten Anhydrid oder ausschliesslich Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid.

1. O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid, $C_8H_7NO_2$.

Als beste Methode zur Darstellung von O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid wurde die folgende erkannt:

O-Nitrophenoxylessigsäure wird mit Eisenfeilspähnen vermischt, das Gemisch mit 25% Essigsäure in einem Kolben etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Wasser verdünnt und noch warm von dem ungelösten Eisen, beziehentlich dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd abfiltrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung verdunstet und der jetzt verbleibende Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten der eingeengten wässrigen Lösung scheidet sich O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid krystallinisch ab. Sollte die so gewonnene Substanz nicht rein weiss, sondern noch durch Eisen verunreinigt sein, so wird sie nochmals in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wiederum auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Durch das

wiederholte Eindampfen der Lösung wird bezweckt, die in ihr befindlichen Eisensalze unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zu zersetzen, ein Ziel, zu welchem man durch Kochen der Lösung allein nur schwierig gelangt. Schliesslich ist es vortheilhaft, den Körper durch Behandeln mit Thierkohle von den letzten Spuren verunreinigender Substanzen zu befreien.

Analyse:

0,2530 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6000 Grm. CO_2 (entsprech. 0,16364 Grm. C = 64,68 pCt. C) und 0,1115 Grm. H_2O (entspr. 0,0124 Grm. H = 4,90% H). — Die Substanz $C_8H_7NO_2$ enthält der Berechnung nach, wie schon auf Seite 177 angegeben wurde, 64,43 % C und 4,78 % H).

O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, würfelähnlichen Prismen, von parallelopipetischer Spaltbarkeit. Da dieselben im polarisirten Licht starke Doppelbrechung erkennen lassen, so ist die Vermuthung widerlegt, dass man es mit undeutlich ausgebildeten regulären Hexaëdern zu thun habe.

Aus viel Wasser umkrystallisirt, wird die Substanz in rein weissen, sichelförmig gekrümmten Nadeln erhalten, welche zuweilen bis ein Centimeter gross werden. Sie bestehen, wie ihre mikroskopische Betrachtung lehrt, aus vielen kurzen, treppenartig an einander gereihten Prismen.

Ausser in Wasser und Alkohol ist das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid in Aether, Benzol und Alkalien leicht löslich. Seine salpetersaure Lösung färbt sich beim Kochen gelb. Es schmilzt bei 166°—167° und erstarrt wieder bei 144°, sublimirt jedoch schon bei 110° in weissen, seideglänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt ebenfalls bei 166°—167°. Auf Platinblech erhitzt verbrennt die Substanz leicht vollständig. Es war nicht möglich, dieselbe durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,15 in Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid überzuführen. Die hiervon abweichende Angabe in der vorläufigen Mittheilung über den behandelten Gegenstand[1]) hat darin ihren Grund, dass die zu den angeführten

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 266.

Versuchen verwendete Substanz nach den Angaben von Fritzsche dargestellt worden war und demnach schon das Anhydrid der gechlorten Säure enthielt.

Das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid zeigt in wässeriger Lösung weder saure noch basische Eigenschaften, vermag jedoch, mit Alkalien gekocht, Salze zu bilden. Dieselben sind im Allgemeinen ziemlich unbeständig und zerfallen, namentlich beim Erwärmen, leicht wieder in die Componenten, aus welchen sie gebildet wurden.

2. Salze der O-Amidophenoxylessigsäure.

O-Amidophenoxylessigsaures Kali,

$$C\begin{cases} H_2 \\ OC_6H_4, NH_2 \end{cases} COOK = C_8H_8NO_3K.$$

Zur Darstellung dieses Salzes wird O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid mit dem Zehnfachen der theoretisch nöthigen Menge Aetzkali (Lösung $1:1^1/_2$) in einem weiten Tiegel auf dem Wasserbade digerirt. Sobald die Masse krystallinisch zu erstarren beginnt, setzt man $99^1/_2$ % Alkohol zu und lässt erkalten. Der entstehende Krystallbrei ist abzusaugen und mit absolutem Alkohol zu waschen. Zur Reinigung wird das rohe Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und der Lösung ätherhaltiger, $99^1/_2$proc. Alkohol bis zur eben beginnenden Trübung zugesetzt. Hierbei scheidet sich etwa vorhandenes kohlensaures Kali aus. Man filtrirt schnell ab und fällt durch reinen Aether das gewünschte Kalisalz aus. Sollte die wässrige Lösung desselben noch nicht neutral, sondern alkalisch reagiren, so ist das nämliche Reinigungsverfahren nochmals zu wiederholen.

Analyse:

0,1140 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0485 Grm. K_2SO_4 (entspr. 0,0217 Grm. K).

Der Körper $C_8H_8NO_3K$ enthält:			Gefunden:
$C\begin{cases} H_2, COO \\ OC_6H_4, NH_2 \end{cases}$	= 166	= 80,98 %	—
K	= 39	= 19,02 „	19,03
	205	100,00	

O-Amidophenoxylessigsaures Kali bildet weisse, anscheinend monokline oder trikline Prismen. Dieselben setzen sich beim Filtriren zu einem dichten, papierartigen Filz zusammen, welcher Seidenglanz besitzt. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

Ihre wässrige Lösung zeigt folgende Reactionen:

$BaCl_2$: in der Kälte kein Niederschlag, beim Aufkochen setzt sich ein solcher, welcher weiss aussieht, auf dem Boden des Gefässes ab.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$: dicker, weisser, sich zu Boden setzender Niederschlag.

$AgNO_3$: dicker, weisser Niederschlag bei Verwendung concentrirter Lösung, aus verdünnten Lösungen erfolgt nach einiger Zeit krystallinische Ausscheidung.

$FeCl_3$: dunkelbrauner Niederschlag, welcher erst beim Erwärmen auftritt.

$CuSO_4$: krystallinischer grüner Niederschlag.

Essigsäure oder Salzsäure scheiden aus der Lösung des Kalisalzes O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid aus.

O-Amidophenoxylessigsaures Blei,

$$\left\{C\left\{\begin{matrix}H_2, COO\\OC_6H_4, NH_2\end{matrix}\right\}\right\}_2 Pb = C_{16}H_{16}N_2O_6Pb.$$

Wird eine warme Lösung von o-amidophenoxylessigsaurem Kali mit einer ebenfalls erwärmten Lösung von essigsaurem Blei versetzt, so beginnt sofort Ausscheidung des Bleisalzes, bestehend aus weissen Nadeln, welche sich zu dichten Büscheln aggregiren. Man lässt erkalten, saugt ab, wäscht zunächst mit warmem und hierauf mit kaltem Wasser.

Analyse:

0,1200 Grm. bei 110°—115° getrocknete Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0670 Grm. $PbSO_4$ (entsprech. 0,0458 Grm. Pb).

Die Subst. $C_{16}H_{16}N_2O_6Pb$ enthält:			Gefunden:
$\left\{C\left\{\begin{matrix}H_2, COO\\OC_6H_4, NH_2\end{matrix}\right\}\right\}_2$	= 332	= 61,60 %	—
Pb	= 207	= 38,40 „	38,17
	539	100,00	

O-Amidophenoxylessigsaures Blei ist in Essigsäure und Salpetersäure leicht löslich. Beim Erwärmen auf 120° färbt es sich in Folge beginnender Zersetzung gelblichbraun, bei 130° zersetzt es sich vollständig, indem O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid aus dem Zersetzungsprodukt sublimirt.

O-Amidophenoxylessigsaures Silber,

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,\ NH_2\end{matrix}\right\}COOAg = C_8H_8NO_3Ag.$$

Das Silbersalz wird durch Fällen einer Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber erhalten. Es ist in warmem Wasser und in verdünntem warmen Alkohol leicht löslich. Seine salpetersaure Lösung ist in der Kälte kirschroth, beim Erhitzen färbt sie sich heller, bis sie orangefarben ist. Die Lösung der Substanz in Schwefelsäure sieht dunkel violett aus; diejenige in Ammoniak färbt sich ziemlich schnell braun.

Die Substanz ist ausserordentlich leicht zersetzlich. Die Zersetzung beginnt schon beim Abfiltriren und schreitet, auch wenn Tageslicht ausgeschlossen ist, rasch vorwärts. Durch Einwirkung von Licht und Wärme wird sie stark beschleunigt.

Das Salz konnte seiner grossen Zersetzlichkeit wegen nicht analysirt werden.

3. Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid, $C_8H_6ClNO_2$.

Das Monochlor-Orthoamidophenoxylessigsäureanhydrid steht zur Monochlororthoamidophenoxylessigsäure in gleichem Verhältniss wie das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid zur O-Amidophenoxylessigsäure.

Seine Bildung aus O-Nitrophenoxylessigsäure bei der Reduction mittelst Zinnchlorür in salzsaurer Lösung scheint in der Weise zu erfolgen, dass zunächst O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid entsteht und dass sich dieses erst in einem zweiten Stadium in das Anhydrid der einfach gechlorten Säure umsetzt. Die Darstellung dieser Verbindung ist leicht auszuführen:

O-Nitrophenoxylessigsäure in warmer, wässriger Lösung wird mit einer Lösung von Zinnchlorür in mässig starker Salzsäure im Ueberschuss vermengt, und die Mischung auf dem Wasserbade digerirt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines weissen krystallinischen Körpers, so dass, falls die angewandten Lösungen nicht zu verdünnt waren, die ganze Masse breiig erstarrt. Man lässt erkalten, saugt ab, krystallisirt eine Probe aus Wasser oder verdünntem Alkohol um und prüft, ob der Schmelzpunkt der Substanz ungefähr bei 190° liegt. Kleine Abweichungen hiervon schaden nichts, da immer erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren chemisch reine, bei 196°—197° schmelzende Substanz erhalten wird. Ergiebt sich der gewünschte Schmelzpunkt, so krystallisirt man die ganze Substanz aus verdünntem Alkohol um; sollte jedoch ein zu niedriger Schmelzpunkt gefunden worden sein, so ist es von Vortheil, die Substanz noch eine Zeit lang mit der Reductionsflüssigkeit zu behandeln.

Analysen:

1) 0,2642 Grm. Substanz lieferten, mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsauren Blei verbrannt, 0,5097 Grm. CO_2 (entspr. 0,1390 Grm. C) und 0,0838 Grm. H_2O (entspr. 0,0093 Grm. H).

2) 0,2110 Grm. Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 14,6 Ccm. N bei 24° und 755 Mm. Bar. (entspr. 0,01626 Grm. N).

3) 0,1545 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,1178 Grm. AgCl (entspr. 0,0292 Grm. Cl).

4) 0,1520 Grm. Substanz, mit einem Gemisch von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,2920 Grm. CO_2 (entspr. 0,0796 Grm. C) und 0,0515 Grm. H_2O (entspr. 0,0057 Grm. H).

5) 0,2833 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,2187 Grm. AgCl (entspr. 0,0541 Grm. Cl).

Die Subst. $C_8H_6ClNO_2$ enthält:			Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_8 = 96	= 52,32	%	52,61	—	—	52,36	—
H_6 = 6	= 3,27	„	3,52	—	—	3,75	—
Cl = 35,5	= 19,35	„	—	—	18,90	—	19,10
N = 14	= 7,63	„	—	7,71	—	—	—
O_2 = 32	= 17,43	„	—	—	—	—	—
183,5	100,00						

Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid bildet

feine, vielfach verästelte Nadeln, welche im reflectirten Licht rein weisse Färbung und Seidenglanz erkennen lassen. Dieselben sind in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser, Aether und Benzol schwer, in starkem Alkohol ziemlich leicht löslich. Sie schmelzen bei 196°—197° und sublimiren bei etwa 130°. Das in der Substanz enthaltene Chlor kann erst dann nachgewiesen werden, wenn dieselbe durch Glühen mit Kalk zerstört wurde. Durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge (Lösung 1:1) gelingt es nicht, dasselbe aus der Verbindung zu eliminiren. Trägt man den Körper in kleinen Portionen in schmelzendes Aetzkali ein, so findet eine äusserst energische Reaction statt, welche mit einer tiefgreifenden Zersetzung verbunden ist, wie an der Abscheidung von Kohle erkannt werden kann.

Im Uebrigen besitzt die Substanz grosse Aehnlichkeit mit dem O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid. Sie zeigt, wie dieses, in heisser wässriger Lösung weder saure noch basische Eigenschaften, trotzdem gelingt es leicht, aus ihr durch Behandeln mit starken Lösungen von Alkalien monochloramidophenoxylessigsaure Salze darzustellen.

Freie Monochlororthoamidophenoxylessigsäure konnte nicht isolirt werden, doch ist anzunehmen, dass sie in wässeriger oder verdünnter saurer Lösung zu bestehen vermag. Versetzt man nämlich eine kalte Lösung von monochlororthoamidophenoxylessigsaurem Kali mit Essigsäure oder Salzsäure, so tritt erst nach geraumer Zeit Abscheidung von Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid ein, während man erwarten sollte, dass dieselbe wegen der ausserordentlich geringen Löslichkeit letztgenannter Verbindung sofort erfolgen müsste.

4. Salze der Monochlororthoamidophenoxylessigsäure.

Monochlororthoamidophenoxylessigsaures Kali.

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_3Cl,\ NH_2\end{matrix}\right\}COOK = C_8H_7ClNO_3K.$$

Diese Verbindung wird aus dem Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid in derselben Weise dargestellt

und rein erhalten, wie auf S. 180 bei Beschreibung der Darstellung des O-amidophenoxylessigsauren Kalis geschildert wurde. Der Körper bildet rein weisse Krystallnadeln, welche sich bündelförmig aggregiren und getrocknet Seideglanz besitzen. Er ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung gelingt es nicht, Abscheidung von kohlensaurem Kali herbeizuführen, eine Thatsache, welche beweist, dass Kohlensäure das Salz nicht zu zersetzen vermag.

Die wässrige Lösung desselben reagirt neutral und zeigt folgende Reactionen:

$BaCl_2$: in der Kälte kein Niederschlag, nach dem Aufkochen und längeren Stehen erfolgt schwache Trübung.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$: weisser, krystallinischer Niederschlag. Derselbe ist in Essigsäure schon in der Kälte, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen löslich.

$AgNO_3$: weisser, flockiger Niederschlag, löst sich in Ammoniak und fällt, wenn die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt wird, wieder aus.

$FeCl_3$: dunkel weinrothe Färbung, nach einiger Zeit tritt ein sehr fein vertheilter kirschrother Niederschlag auf.

$CuSO_4$: gelblich-grüner Niederschlag. Derselbe löst sich bei vorsichtigem Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen Krystallnadeln wieder ab. Mit Wasser gekocht, zersetzt er sich unter Abscheidung rothbrauner Flocken.

Analyse:

0,1448 Grm. bei 115° getrockneter Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0524 Grm. K_2SO_4 (entsprechend 0,0235 Grm. K).

Die Substanz $C_9H_7ClNO_3K$ enthält:			Gefunden:
C $\begin{cases} H_2, COO \\ OC_6H_3Cl, NH_2 \end{cases}$	= 200,5	= 83,72 %	—
K	= 39	= 16,28 „	16,23
	239,5	100,00	

Monochlororthoamidophenoxylessigsaures Natron,

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_3Cl,\,NH_2\end{matrix}\right\}COONa.$$

Das Natronsalz wurde in gleicher Weise wie das Kalisalz gewonnen. Es gleicht diesem vollkommen und ist nur etwas schwieriger chemisch rein zu erhalten, da es in Alkohol leichter löslich ist als die entsprechende Kaliverbindung.

Monochlororthoamidophenoxylessigsaures Silber,

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_3Cl,\,NH_2\end{matrix}\right\}COOAg = C_8H_7ClNO_3Ag.$$

Wird monochlororthoamidophenoxylessigsaures Kali in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich das Silbersalz sofort als voluminöser, mikrokrystallinischer Niederschlag ab. Man lässt denselben absetzen, decantirt mit verdünntem Alkohol, saugt schnell ab, wäscht mit Aether und trocknet über Schwefelsäure bei Ausschluss von Licht.

Analyse:

0,1327 Grm. Substanz lieferten beim Einäschern 0,0465 Grm. Ag.

Die Substanz $C_8H_7ClNO_3Ag$ enthält:			Gefunden:
$C\left\{\begin{matrix}H_2, COO\\OC_6H_3Cl, NH_2\end{matrix}\right.$	= 200,5	= 64,99 %	—
Ag	= 108	= 35,01 „	35,04
	308,5	100,00	

Die Substanz bildet ausserordentlich kleine, weisse Krystalle, welche sich bei Anwendung von polarisirtem Licht und starker Vergrösserung als doppelt brechend erkennen lassen. Sie ist am Licht sehr leicht zersetzlich. Begünstigt wird die Zersetzung, wenn das Salz feucht ist. Sie findet sofort statt beim Kochen mit Wasser, Uebergiessen mit Natronlauge und Erwärmen auf 110°. Wird monochlororthoamidophenoxylessigsaures Silber vorsichtig auf 130° erhitzt, so sublimirt aus seinem Zersetzungsprodukt Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid in schönen, seideglänzenden Nadeln.

Monochlororthoamidophenoxylessigsaures Blei,

$$\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_3Cl,\,NH_2\end{matrix}\right\}COO\right)_2Pb = C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_6Pb.$$

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde eine wässrige Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag mit warmem Wasser und Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1270 Grm. Substanz lieferten, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0630 Grm. $PbSO_4$ (entspr. 0,04303 Grm. Pb).

Die Substanz $C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_6Pb$ enthält:			Gefunden:
$2\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_3Cl,\,NH_2\end{matrix}\right\}COO\right)$	= 401	= 65,95 %	—
Pb	= 207	= 34,05 „	33,88
	608	100,00	

Der Körper bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, er ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Erhitzt man die Substanz auf 130°, so sublimirt aus dem sich bildenden Zersetzungsprodukt Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid.

Schlussbetrachtung.

Der von **Fritzsche** durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure dargestellte Körper ist weder mit dem O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid, noch mit dem Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid identisch. Da die genannten Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, so könnte man glauben, genannter Autor habe es mit einem Gemenge beider zu thun gehabt. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Thatsache, dass der Schmelzpunkt der von **Fritzsche** dargestellten Substanz bei 143° bis 144° liegt, während das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid bei 166°—167°, das Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid bei 196°—197° und Gemenge beider zwischen 166°—197° schmelzen.

Sehr leicht gelang es, durch Versuche nachzuweisen, dass

durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure sich immer das Anhydrid der gechlorten Säure bildet und selbst dann schon vorhanden ist, wenn die Reduction vor ihrer Beendigung unterbrochen wird. Sehr leicht gelang es auch, Produkte zu erhalten, deren Analyse mit Sicherheit den Schluss rechtfertigt, dass man es bei unvollendeter Reduction häufig mit einem Gemenge von O-Nitrophenoxylessigsäure, O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid und Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid zu thun hat, jedoch nur in zwei von 19 Versuchen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, glückte es, Substanzen zu isoliren, welche den Schmelzpunkt 143°—144° zeigten.

Obgleich nun bei sämmtlichen Versuchen immer mit genau abgewogenen Mengen, unter Beobachtung der Temperatur und Concentration der Lösung und genauer Bestimmung der Dauer des Versuchs gearbeitet wurde, so ist es doch nicht möglich gewesen, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich die bewusste Verbindung mit dem Schmelzpunkt 143°—144° bildet. Es findet dies seine Erklärung darin, dass jene ausserordentlich leicht zersetzlich ist. Schon durch einmaliges Umkrystallisiren, namentlich wenn dabei die Lösung zum Sieden erhitzt wird, und noch mehr durch Sublimation ändert sich ihr Schmelzpunkt oft um zehn und noch mehr Grade, immer jedoch steigt derselbe, niemals wird er niedriger, und immer bekommt man dann bei seiner Bestimmung den Eindruck, als ob man es jetzt mit einem Gemenge zu thun habe, während vorher die Substanz einheitlich schmolz.

Von vornherein musste deswegen darauf verzichtet werden, den Körper zur Vornahme analytischer Bestimmungen durch Umkrystallisiren zu reinigen. Die lufttrockne Substanz, wie sie durch den Versuch gewonnen worden war, besass einen Gehalt an Stickstoff von 8,5 % und einen solchen an Chlor von 8,9 %. Ein Körper, welcher aus einem Molekül O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid und einem Molekül Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid zu-

sammengesetzt ist, müsste nach der Berechnung 8,4% N und 10,7% Cl enthalten.

Da die gefundenen Procentzahlen von den berechneten nicht allzu sehr abweichen und, wie oben gezeigt wurde, bei der Reduction mit Zinnchlorür sich O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid neben Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid bildet, so ist der Schluss nicht ganz unbegründet, dass die bei 143°—144° schmelzende Substanz in der That aus einem Molekül O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid und einem Molekül Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid besteht, also die Zusammensetzung hat:

$$(C_8H_7NO_2 + C_8H_6ClNO_2).$$

Wenn es aber möglich ist, dass derartige gepaarte Verbindungen überhaupt bestehen können, so dürfte es auch gerechtfertigt sein, anzunehmen, dass nicht nur je zwei Moleküle verschiedener „Anhydride", sondern auch je zwei Moleküle desselben „Anhydrids" sich zu vereinigen vermögen, dass, mit anderen Worten, die Moleculargewichte der beschriebenen „Anhydride" in Wirklichkeit doppelt so gross sind, als sie angenommen wurden. Nicht:

$$C_8H_7NO_2 \text{ und } C_8H_6ClNO_2,$$

sondern:

$$C_{16}H_{14}N_2O_4 \text{ und } C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4$$

wären demnach deren richtige empirische Formeln. Durch den directen Versuch lässt sich diese Frage deswegen nicht entscheiden, weil die Zersetzlichkeit der zu untersuchenden Verbindungen ihre Dampfdichtebestimmung unmöglich macht. Sollte es jedoch auf anderem Wege gelingen, darüber Aufklärung zu erhalten, so dürfte, falls die geäusserte Ansicht sich als richtig erweist, ein weiterer Schritt zur Erklärung der Constitution der sogenannten „inneren Anhydride" gethan sein. Die Stellung dieser zwischen den Hydrazoverbindungen und Amidoverbindungen einerseits und die grosse Veränderlichkeit der ersteren andererseits gestatten es, die „inneren Anhydride" von den Hydrazoverbindungen abzuleiten. So könnte man sich z. B. vorstellen, dass das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid aus der Hydrazoortho-

phenoxylessigsäure durch Abgabe der beiden Hydroxyle hervorgeht, und dass die dadurch frei werdenden Affinitäten der beiden Carbonyle sich gegenseitig sättigen:

$$C\begin{cases} H_2, COOH \\ OC_6H_4, \overset{III}{N}H \end{cases} \\ C\begin{cases} OC_6H_4, \overset{III}{N}H \\ H_2, COOH \end{cases} \Bigg\} - 2OH = \Bigg\{ C\begin{cases} H_2, CO \\ OC_6H_4, \overset{III}{N}H \end{cases} \\ C\begin{cases} OC_6H_4, \overset{III}{N}H \\ H_2, CO \end{cases} \Bigg\}$$

Hydrazoorthophenoxylessigsäure — O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid sog. „inneres Anhydrid".

Da der experimentelle Beweis der hier geäusserten Ansichten noch nicht beigebracht ist, so sind dieselben vor der Hand natürlich rein hypothetisch, und müssen die weiteren Untersuchungen über das O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid und das Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid über ihre Berechtigung entscheiden.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche haben folgende positive Resultate ergeben:

1) Die beste Methode zur Darstellung von O-Nitrophenoxylessigsäure ist die, äquivalente Mengen von O-Nitrophenolnatrium und monochloressigsaurem Natron in concentrirter wässriger Lösung 10—12 Stunden lang auf 100° zu erhitzen.

2) Durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure in alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam werden der Reihe nach Azoxyorthophenoxylessigsäure, Azoorthophenoxylessigsäure, Hydrazoorthophenoxylessigsäure und O-Amidophenoxylessigsäure — beziehentlich das Anhydrid der letzteren — erhalten.

$C_8H_7NO_5$
O-Nitrophenoxylessigsäure

$C_{16}H_{14}N_2O_7$
Azoxyorthophenoxylessigsäure

$C_{16}H_{14}N_2O_6$
Azoorthophenoxylessigsäure

$C_{16}H_{16}N_2O_6$
Hydrazoorthophenoxylessigsäure

$C_8H_9NO_3$
O-Amidophenoxylessigsäure.

3) Durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure mit Eisenfeile und Essigsäure gelingt es zwar leicht, O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid, aber nicht die von der O-Nitrophenoxylessigsäure sich ableitenden Azoverbindungen zu erhalten.

4) Durch Reduction der O-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung entsteht in erster Linie Monochlororthoamidophenoxylessigsäureanhydrid, daneben bildet sich, namentlich bei unvollkommener Reduction, noch O-Amidophenoxylessigsäureanhydrid.

Leipzig, im Februar 1884.

Ein Uranmineral von Moss und über die natürlich vorkommenden Uranate im Allgemeinen;

von

C. W. Blomstrand.[1])

Vor einigen Jahren hatte Prof. W. C. Brögger in den Feldspathgruben der Umgebung von Moss an der Ostküste des Christianiafjords eine reiche Fundgrube für verschiedene Mineralien entdeckt, welche überhaupt derselben Art sind, wie die für den scandinavischen Pegmatitgranit charakteristischen (Tantaloniobate, Phosphate u. s. w. der seltenen Erdarten). Ich war von Prof. Brögger gebeten worden, die Mineralien chemisch zu untersuchen, während er selbst das Studium der krystallographischen Merkmale unternahm. Die Arbeit wurde viel zeitraubender, als ich im Voraus erwartet hatte; andere chemische Fragen nahmen zeitweise meine ungetheilte

[1]) Von dem Hrn. Verf. nach Geol. Föreningars Förhandlingar Bd. 7, S. 59 (1884) bearbeitet.

Aufmerksamkeit in Anspruch; der Abschluss der Arbeit wurde so in die Länge gezogen. Ich war doch gegen Ende vorigen Jahres beinahe damit fertig, als ich (in Geol. För. Tidskrift Decbr. 1883) einen Aufsatz vorfand, worin Brögger über die jüngst in Norwegen gefundenen Uranpecherze berichtet und auch eine Analyse eines solchen von J. Lorenzen mittheilt. Ich wurde dadurch veranlasst, was früher nicht meine Absicht war, besonders über meine eigene, schon vor längerer Zeit gemachte Untersuchung eines nahe verwandten Mossminerals und über andere dadurch veranlasste Beobachtungen über die Uranate Bericht zu erstatten. Auf spätere Zeit die gemeinschaftlichen Mittheilungen über die übrigen Mineralien verschiebend, lasse ich hiermit den Hauptinhalt meines nach Stockholm gesandten Aufsatzes folgen.

Als Anfang der später folgenden gemeinschaftlichen Arbeit gebe ich der folgenden Mittheilung, wenn sie auch eigentlich nur ein Mineral betrifft, die Ueberschrift:

1. Uranate.

Das fragliche Mineral hatte schon beim ersten Auffinden durch seine ungewöhnliche Schwere besondere Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Möglicherweise konnte es Tapiolit sein, der in dieser Hinsicht vor anderen Tantaliten ausgezeichnet ist. Auch die Krystallform sprach nicht dagegen. Bei der chemischen Prüfung zeigte es sich jedoch sogleich, dass hier ein Uranat vorlag, augenscheinlich in naher Beziehung stehend zu dem von A. E. Nordenskiöld entdeckten und unter dem Namen Cleveit beschriebenen, ebenfalls norwegischen Mineral, welches seinerseits in irgend einer Weise mit dem gewöhnlichen Uranpecherz im Zusammenhang stehen muss, was schon von Anfang an der näheren Untersuchung des Minerals ein ganz besonderes Interesse verleihen musste. Möglicherweise eröffnete sich hier eine Aussicht, das schon lange wohl bekannte, aber nach seiner Zusammensetzung noch so wenig bekannte Uranpecherz selbst etwas genauer, als bisher geschehen, kennen zu lernen.

Die untersuchte Probe war Bruchstück eines grösseren,

augenscheinlich octaëdrischen Krystalls. Farbe eisenschwarz, Pulver ähnlich, nur etwas lichter gefärbt. Spec. Gew. 8,73. H 5—6. Bruch splitterig.

Das Mineral wird von Salzsäure und Schwefelsäure schwierig angegriffen, leicht von Salpetersäure und vor Allem von Königswasser. Mit nicht oxydirenden Säuren ist die Lösung grün, sonst gelb. Vor dem Löthrohre wie bei den Uranaten gewöhnlich. Mit Soda auf Kohle Bleireaction.

Die krystallographischen Eigenschaften sind von Prof. Brögger genau bestimmt. Hauptform reguläre Octaëder.

Vorkommen: Ånneröd in der Nähe von Moss in einer, so viel ich weiss, für den Augenblick verlassenen Feldspathgrube neben Annerödit und anderen Mineralien.

Bezüglich der Analyse bemerke ich nur, dass es keine leichte Aufgabe ist, neben einer grösseren Menge von Uranoxyd die Thorerde und ähnliche Erdarten genau zu bestimmen. Als Mittelwerthe mehrerer Versuche, wobei jedesmal circa $^1/_2$ Grm. angewandt wurde, ergaben sich die folgenden Zahlen:

Uranoxydoxydul (U_2O_3)	80,97
Kieselsäure	0,81
Bleioxyd	8,41
Thonerde	5,64
Cererden	0,38
Yttererden	2,42
Eisenoxydul	1,26
Kalkerde	0,30
Wasser	0,83
	101,02

Um die zur vollständigen Oxydation nöthige Menge von Sauerstoff zu bestimmen, wurde das Mineral in geschlossener Röhre bei ca. 130° durch mit Wasser versetzte Schwefelsäure zersetzt, und nachher die mit Wasser verdünnte Lösung mit Chamäleon titrirt. Im Mittel von vier Versuchen wurden auf 100 Thle. erhalten: 2,567.

Es schien mir im Voraus sehr wahrscheinlich, dass das Eisen im ursprünglichen Mineral als Oxydul enthalten sei. Mit sonst lauter starken Basen wäre das Eisenoxyd in gar zu fremder Gesellschaft gewesen. Andererseits zeigten sich

keine Zeichen einer beginnenden Zersetzung. Wenn wir also für 1,26 pCt. Eisenoxydul 0,140 Sauerstoff abrechnen, bleiben für das Uranoxydul 2,427 pCt. Sauerstoff übrig.

Hiernach wird folgende Zusammensetzung berechnet:

			Sauerstoff.	
Kieselsäure	=	0,81	0,45	0,20
Uranoxyd	=	38,82	6,47	3,00
Uranoxydul	=	41,25	4,86	2,25
Bleioxyd	=	8,41	0,60	0,28
Thorerde	=	5,64	0,68	0,31
Cererden	=	0,38	0,05	0,02
Yttererden	=	2,42	0,38	0,17
Eisenoxydul	=	1,26	0,28	0,13
Kalkerde	=	0,30	0,09	0,04
Wasser	=	0,83	0,73	0,33
		100,12		

Der Sauerstoffgehalt in Basen und Säuren verhält sich also wie 3,21 : 3,20 oder unverkennbar = 1 : 1. Dass das Eisen und die Kalkerde der Kieselsäure gehören, geht kaum weniger klar aus den angeführten Relationen hervor, während das Blei und die seltenen Erdmetalle der Uransäure mit dem Sauerstoffverhältnisse 3 : 3 (gefunden 3 : 3,04) angehören müssen.

Die Substanz ist demnach ein Uranat der allgemeinen Formel: $R_3 . O_6 . \overset{VI}{U}$.

Es wäre also, wenn man die alte, für ihre Zeit wohl passende mineralogische Ausdrucksweise hier in Anwendung bringen wollte, ein Monouranat (mit dem Sauerstoffverhältniss 1 : 1) oder, wie es nach der modernen chemischen Sprache heissen soll, ein Orthouranat, derselben Art wie z. B. die Mono- oder Orthosilicate, $2RO, SiO_2$ oder $R_2 . O_4 . Si$, sowie das Fluoraluminat, $6NaFl, \dot{A}lFl_6$ oder $Na_6 . Fl_6 . \dot{A}l$ u. s. w. Eine Verbindungsform, beiläufig gesagt, welche sich augenscheinlich auf die besonders schwachen Säuren beschränkt, während schon z. B. die Phosphorsäure, von welcher doch die Benennungen Ortho- und Meta- herrühren, auch als sog. Orthosäure mit sauerstoffhaltigem Radical, $R_3 O_3 PO_2$, wirkt, also nicht in Uebereinstimmung zwischen den Benennungen

Mono und Ortho, und andererseits die vorzüglich kräftigen Schwefel- und Stickstoffsäuren gänzlich der „Orthoform" entbehren.

Derselben Verbindungsform, wie das Uranat, gehört ohne Zweifel auch das in geringer Menge beigemengte Silicat an. Das gefundene Verhältniss 0,20 : 0,17 kommt demjenigen des Monosilicats 2 : 2 so nahe, wie es bei einer derartigen Analyse und bei so geringen Mengen mit einiger Sicherheit nur zu erwarten ist.

Der Zusammensetzung des Uranates näher tretend, begegnen wir zunächst dem Sauerstoffverhältnisse von Säure (Uranoxyd) zu Uranoxydul und den übrigen Basen

$$= 3 : 2{,}25 : 0{,}78.$$

Dieses Verhältniss ohne Weiteres zu 3 : 2 : 1 ausgleichend, würden wir den sehr einfachen Ausdruck: UO_2, RO, UO_3 = $\overset{IV}{U}R.O_6.\overset{VI}{U}$ erhalten.

Gerade ein Drittheil des Uranosums (des vierwerthigen Urans) wäre somit durch andere Metalle vertreten.

Weil aber eine solche Correction allzu willkürlich erscheinen muss, so bleiben wir bei der geringen Veränderung von 3 : 2,25 : 0,78 zu 3 : 2,25 : 0,75 stehen. Es ergiebt sich so das weitere Verhältniss 24 : 18 : 6, und daraus als Formel des Uranates:

$$9UO_2, 6RO, 8UO_3 \text{ oder } 6(UO_2, RO, UO_3) + 3UO_2, 2UO_3$$
$$= 6UR.O_6.U + U_3(O_6U)_2.$$

Das oben erwähnte Bleithoriumuranouranat ist also jedenfalls der weit überwiegende Bestandtheil des Ganzen.

Es wäre noch übrig, die relativen Mengen der das Uranosum vertretenden Metalle in der Formel anzugeben, mit gehöriger Rücksicht auf die verschiedene Zusammensetzung der Oxyde oder, mit anderen Worten, auf die verschiedene Sättigungscapacität der Metalle selbst.

Das gefundene Sauerstoffverhältniss bei Bleioxyd, Thorerde und Yttriumoxyden (mit Inbegriff der Cererden) ist = 0,28 : 0,31 : 0,19. Ohne zu bedeutende Abweichung liesse sich dieses zu 0,3 : 0,3 : 0,15 oder 6 : 6 : 3 verändern, entsprechend $6PbO$ und $3ThO_2$ auf $1Y_2O_3$. Bei dem somit schon sehr

hohen und wegen des Gehaltes von Uranosum noch mehr erhöhten Moleculargewicht hindert nun nichts, auch das Silicat und das sehr wahrscheinlich damit verbundene Wasser in die Rechnung einzufügen. Mit dem Sauerstoffverhältniss bei CaO, FeO, SiO_2 und H_2O von 0,04 : 0,13 : 0,20 : 0,33 zu 0,05 : 0,15 : 0,20 : 0,30 verändert, erhalten wir schliesslich die folgende Formel für das Mineralgemenge im Ganzen:

$$12\,UPbO_6U + 6\,U_2Th(O_6U)_2 + 2\,U_3Y_2(O_6U)_3 + 5\,U_3(O_6U)_2 + 4\,(Ca_{1/2}Fe_{2/3}O_4Si, 3\,aq),$$

oder zum Dienste derjenigen, welche mit besonderer Vorliebe die modernen empirischen Mineralformeln benutzen:

$$U_{85}Pb_{12}Th_6Y_4Ca_2Fe_6Si_4O_{256} + 12\,H_2O,$$

eine Formulirung, welche doch schwierig den Vergleich aushalten möchte mit der entsprechenden Salzformel:

$$U_{45}Pb_{12}Th_6Y_4(O_6U)_{40} + Ca_2Fe_6(O_4Si)_4 + 12\,aq.$$

Die hiermit berechnete Zusammensetzung des Uranates und die durch die Analyse gefundene sind in folgender Tabelle mitgetheilt:

		Berechnet.	Gefunden.
$40\,UO_3$	= 11520	40,40	40,05
$45\,UO_3$	= 12240	42,92	42,56
$12\,PbO$	= 2676	9,38	8,68
$6\,ThO_2$	= 1590	5,38	5,83
$2\,Y_2O_3$	= 488	1,72	2,88
	28514	100,00	100,00

Die aus der Formel hergeleiteten Mengen von den Silicatbestandtheilen und Wasser, ebenfalls mit den gefundenen verglichen, sind:

		Berechnet.	Gefunden.
Uranat	= 28514	96,61	96,92
$2\,CaO$	= 112	0,38	0,30
$6\,FeO$	= 432	1,46	1,26
$4\,SiO_2$	= 240	0,81	0,81
$12\,H_2O$	= 216	0,74	0,83
	29514	100,00	100,12

Ich habe in dieser Weise ausführlicher, als es nöthig scheinen könnte, die Zusammensetzung des Minerals dargelegt. Der Grund dazu ist ein zweifacher: erstens hat mir

das Mineral auch in rein chemischer Hinsicht ein ganz besonderes Interesse, als Repräsentant einer früher unbekannten, ganz eigenthümlichen Klasse von Uransalzen; andererseits war die detaillirte Darlegung auch, wovon im Folgenden die Rede sein wird, durch den Zusammenhang mit anderen schon bekannten Mineralien veranlasst.

Was endlich die Frage nach der Selbstständigkeit oder Nichtselbstständigkeit des Minerals als eigene Species anlangt, so wird sich allerdings zeigen, dass das fragliche Mineral dem oben genannten Cleveit sehr nahe kommt. Aber andererseits wird auch aus der folgenden Darlegung folgen, dass die Verschiedenheiten doch gross genug sind, um eine Unterscheidung unter eigenem Namen zu rechtfertigen, ganz wie z. B. die verschiedenen Arten von RO, Al_2O_3 und RO, SiO_2 mit verschiedenen Namen bezeichnet werden. Für die genaue Kenntniss der Erzeugnisse des Mineral- wie des Gewächsreiches können wir kaum umhin, neben den ganz entschiedenen Gattungen und Arten auch die besser markirten Unterarten mit eigenen Benennungen zu unterscheiden.

Ich erlaube mir, nach dem um die Geognosie Scandinaviens sehr verdienten Entdecker des Minerals dasselbe mit dem Namen Bröggerit zu bezeichnen.

Der nahe Zusammenhang des letzteren mit dem Cleveit findet auch darin seinen Ausdruck, dass die beiden Forscher, zu deren Erinnerung die Namen gewählt worden sind, an den einander nahe liegenden Hochschulen in Upsala und Stockholm als Lehrer wirken.

Bei dem von selbst sich bietenden Vergleiche des analysirten Minerals mit dem Cleveit war vor Allem die Frage zu beantworten: Wie ist der Cleveit selbst constituirt? Kann er wirklich so zusammengesetzt sein, wie es der Entdecker seinerseits angenommen hat?

Beim Hervorheben der äusseren Aehnlichkeit des Cleveits mit dem Uranpecherz, während doch das Mineral wesentlich davon verschieden auch Thor-, Cer- und Yttererde als Bestandtheile enthält, erklärt der Verf. schon in der einleitenden Darlegung, dass man es hier „augenscheinlich

mit einem neuen Gliede der Spinellgruppe zu thun habe," worauf nach Mittheilung der analytischen Resultate und der aus ihnen hergeleiteten Sauerstoffrelationen, sowie unter der Voraussetzung, dass die Thorerde ($3ThO_2$) die Sesquioxyde ($2R_2O_3$) ersetzt, die Zusammensetzung des Minerals durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$(UO, PbO)(U_2O_3, Fe_2O_3, Y_2O_3, Ce_2O_3, ThO_2) + H_2O.$$

Ohne Rücksicht auf meine später gewonnene Erfahrung bezüglich der Uranate konnte ich, beim ersten Blick auf diese Formel, diese in keiner Weise wahrscheinlich finden. Sie stand im Widerspruch mit dem chemischen Standpunkt, den ich von Anfang an angenommen habe und noch immer einnehme; meine Anschauungsweise ist zu fest an das Alte gebunden, um die neue Lehre anerkennen zu können, nach welcher die wissenschaftliche Chemie nichts anderes werden soll, als ein Rechnungsexperiment mit genau ihrer Grösse nach bestimmten Quantitäten, und die chemische Formelconstruction nicht als, so zu sagen, ein Zusammenlegen von gewissen, im Voraus gegebenen Bausteinen, nach ihrer verschiedenen Grösse und bestimmten äusseren Conturen, ohne jede Rücksicht auf die Qualität und die innere Beschaffenheit des Baumaterials. Ich kann die für Viele schon seit langer Zeit veraltete, aber sicherlich nie zu alte Ansicht von Berzelius und seinen Zeitgenossen nicht verlassen, nach welcher bei den chemischen Processen das Verhalten zwischen Säure und Base, Negativem und Positivem, der vorzüglich bestimmende Factor ist, und finde es also ganz unnatürlich und der allgemeinen chemischen Erfahrung widersprechend, wenn dermaassen entschiedene Basen, wie es die Mehrzahl der seltenen Erdarten sind, als Vertreter des augenscheinlich als Säure wirkenden Uranoxyds[1]) in den

[1]) Es möchte kaum nöthig sein zu bemerken, dass dies nicht im mindesten damit zu thun habe, dass man in späterer Zeit wegen Verdoppelung vom Atomgewicht des Urans statt U_2O_3, in Analogie mit Wolframsäure, Schwefelsäure u. s. w., UO_3 schreibt. Das Vermögen des Uranoxyds, als ausgeprägte Säure zu wirken, war ebenso sicher entschieden, als noch Niemand daran dachte, seine Formel zu verändern, wie jetzt, da wir in der veränderten Formel einen besonderen

fraglichen Doppeloxyden angenommen werden; mag man auch besonders gern andererseits bei den Benennungen Säure und Base einen jeden Gedanken an das Qualitative in den Erscheinungen aufgeben, und so z. B. der entschieden basischen Thorerde den neuen Namen „Thorsäure“ geben (wir werden ja sogar darüber belehrt, wie die Thorate zusammengesetzt sind), weil es jetzt bewiesen ist, dass sie der Zusammensetzung nach der Kohlensäure und der Kieselsäure entspricht. Warum sollte man nicht nach vorgenommener Aenderung der Formeln den Yttrium- und Didymoxyden die neuen Namen Yttrium- und Didymsäure zulegen, weil wir jetzt wissen, dass sie der salpetrigen und der arsenigen Säure ähnlich zusammengesetzt sind.

So weit unsere experimentelle Kenntniss von der Thorerde, den Cer- und Yttererden bis jetzt reicht (die Theorie mag meinen, was sie will), müssen wir es für mehr als wahrscheinlich halten, dass diese Oxyde in einer spinellartigen Verbindung sich auf der positiven oder basischen Seite befinden.

Grund dafür suchen können. So heisst es z. B. in Berzelius' Lehrb. (V. Aufl. II. 778): „Uranoxyd verdient auch eben so gut den Namen Uransäure, indem es bestimmtere Eigenschaften eines elektronegativen, als die eines elektropositiven Oxyds hat.“ Und, konnte man andererseits fragen, wie will man denn jetzt aus der Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit der der Schwefelsäure erklären, dass das Uranoxyd, gewiss jetzt noch ebenso gut wie früher, als Base mit den Säuren sehr wohl charakterisirte Salze geben kann? Die einseitige Theorie bleibt ohne Antwort. Die Erfahrung allein kann in solchen Fragen entscheiden. Die qualitativen Bestimmungen stehen jedenfalls in sehr nahem Zusammenhang mit den quantitativen, werden aber keineswegs von ihnen gedeckt.

Beiläufig mag hierzu gesagt werden, dass meine gelegentlich gemachten theoretischen Bemerkungen, wenn auch durch die in Rede stehenden Formel zunächst veranlasst, in keiner Weise gegen den Aufsteller derselben gerichtet sind. Das Uranpecherz, als Abart des Spinells, war gegeben. Die eigenthümlichen analytischen Data sollten in die gegebene Schablone eingepasst werden. Die Formel ergab sich, so zu sagen, von selbst. Es ist der Mineralog ex professo, nicht der zu gleicher Zeit theoretisirende Chemiker, welcher die Formel aufstellte.

Es erübrigt noch, zu prüfen, inwiefern die analytischen Data sich mit einer solchen Auffassung vereinigen lassen.

Aus mehreren Gründen ziehe ich vor, die Sauerstoffrelationen aus den unmittelbaren Ergebnissen der Analyse herzuleiten, statt die in der Abhandlung schon gegebenen anzuwenden, wobei zuerst die Kalk- und Talkerde neben dem in Säure Unlöslichen abgerechnet wurden.

Die Analyse ergab also:

		Sauerstoff.	
Uranoxyd	= 40,60	6,76	3,00
Uranoxydul	= 23,07	2,71	1,07
Bleioxyd	= 10,92	0,79	1,81
Thorerde	= 4,60	0,55	
Cererden	= 2,25	0,33	
Yttererde	= 6,64	1,40	
Erbinerden	= 3,35	0,42	
Eisenoxyd	= 1,02	0,30	
Kalkerde	= 0,86	0,25	
Magnesia	= 0,14	0,05	
Wasser	= 4,96	4,40	1,95
Ungelöst	= 2,34	—	—
	100,75		

Die Sauerstoffmengen in UO_3, Basen und Wasser verhalten sich also wie 3 : 2,88 : 1,95. Mit Abrechnung von Kalk und Magnesia, wie es Seitens des Entdeckers geschah, wäre es jedenfalls kein wesentlich anderes Verhältniss, nämlich 3 : 2,75 : 1,95. Wir möchten ohne Bedenken diese Zahlen in 3 : 3 : 2 verändern, also, ohne Rücksicht auf das Wasser, dieselben wie bei dem früher beschriebenen Uranmineral annehmen, entsprechend der allgemeinen Formel:

$$3\,RO, UO_3.$$

Die ziemlich unerheblichen Abweichungen von dem somit berechneten lassen sich leicht erklären. Wie man wahrscheinlich mit Recht das Eisen als Eisenoxyd angenommen hat, so könnte auch möglicherweise ein geringerer Theil des Uranoxyduls eine oxydirende Einwirkung erlitten haben. Andererseits müssen die in diesem Falle sehr bedeutenden Schwierigkeiten einer ganz scharfen analytischen Bestimmung berücksichtigt werden.

Wenn wir z. B. zur Feststellung des Gehaltes an Uranoxydul nicht, wie es geschehen ist, das Mittel (23,07) von den zwei gefundenen Zahlen, sondern die höchste von ihnen (23,76) in Anwendung bringen, so erhalten wir folgende Verhältnisse:

UO_3	= 39,88	Sauerstoff	= 6,64	3,00
UO_2	= 23,76	„	= 2,79	1,24
RO	= 29,78	„	= 4,09	1,82

Also Sauerstoff in Säure und Basen = 3 : 3,06, oder mit Abrechnung auch hier von Kalk und Magnesia = 3 : 2,95.

Aber ohne jede Rücksicht hierauf können wir die Formel $3RO, UO_3 + 2aq$ annehmen, oder, unter Vereinfachung des Sauerstoffverhältnisses in dem Uranoxydul und den übrigen Basen von 1,07 : 1,81 zu 1 : 2, die genauer ausgeführte Formel:

$$UO_2, 4RO, 2UO_3 + 4aq = UR_4(O_6U)_2 + 4aq.$$

Wenn wir endlich auch hier die nähere Relation zwischen den Bestandtheilen in der Formel angeben wollen, so würden wir etwa den folgenden Ausdruck für die Zusammensetzung erhalten:

$$U_{12}Pb_{12}Th_3Y_{16}Fe_2Ca_3(O_6U)_{24} + 48\,aq,$$

oder unter möglichster Trennung der verschiedenen Glieder:

$$3UThPb_2(O_6U)_2 + 6UY_2Pb(O_6U)_2 + 2UY_2Ca(O_6U)_2 + UFe_2Ca(O_6U)_2 + 48\,aq.$$

Die natürlich an und für sich ziemlich willkürliche Gruppirung wird einer bestimmten Regel unterworfen, wenn man, wie es hier geschehen ist, von der Voraussetzung ausgeht, dass überall Uranosum einen integrirenden Theil des Ganzen ausmache.

Uebrigens braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Consequenzen der Analyse, so in's Detail gezogen, wie es hier der Fall gewesen ist, nur den approximativ richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung geben. Eine gewisse Unsicherheit liegt schon darin, dass das Mineral wahrscheinlich nicht in ganz unverändertem Zustande vorlag. Ob möglicherweise ein kleiner Theil der Basen an Kieselsäure gebunden war, wird nicht durch die Analyse ermittelt. Die Menge der rein accessorischen Bestandtheile und vor Allem

die volle Bedeutung des Wassers wird überhaupt erst dann sicher entschieden werden, wenn man künftighin an demselben Fundorte das Mineral mit grösserer Sicherheit völlig unangegriffen antrifft.

Jedenfalls ist kein Zweifel darüber vorhanden, dass der Cleveit ebenso wie das von mir analysirte Uranmineral als ein Derivat des hypothetischen Uranoxyds: $3UO_2$, $2UO_3$ oder $U_3(O_6U)_2$ aufgefasst werden kann. Der Cleveit unterscheidet sich andererseits von diesem theils durch den sechsmal höheren Wassergehalt, theils durch die doppelt so grosse Menge von, Uranosum substituirenden Metallradicalen.

Ich habe schon das besondere Interesse hervorgehoben, welches das hier eigentlich in Rede stehende Uranmineral mir von Anfang an zu bieten schien, nicht nur seiner selbst wegen, sondern auch und noch mehr deshalb, weil sich damit vielleicht eine Aussicht eröffnet, die wahre Zusammensetzung des Uranpecherzes oder, wie es wohl besser heissen sollte, des gewöhnlichen Uranines[1]) eröffnet.

Wie bekannt ist, hat man schon seit langer Zeit diesem

---

[1]) Das alte deutsche Wort Pecherz ist augenscheinlich wenig passend als rein wissenschaftlicher und damit auch, so weit möglich, internationaler Mineralname. Uebersetzt man in die eigene Sprache, wie es Brögger versucht hat, so wird die Sache nur noch schlimmer. Besser als das norwegische Uranbegerts wäre dann jedenfalls das alte schwedische Beckbländе, weil es sich auf des hohen Alters Recht berufen könnte (Wallerius 1747). Der Name Uranit, entsprechend dem Tantalit, Titanit u. s. w., wäre wohl allerdings der am nächsten liegende, aber, wie wohl bekannt ist, ist dies schon die Benennung für ein Uranphosphat. Das Nasturan v. Kobell's scheint wenig geeignet zu sein. Es bleibt uns noch übrig der schon vor langer Zeit vorgeschlagene und z. B. im Handw. d. Chem. 1864, Bd. IX benutzte, aber, eigenthümlich genug, doch nicht allgemeiner angenommene Name: Uranin. Gegen seine Zweckmässigkeit möchte kaum etwas einzuwenden sein. Er ist kurz, lässt sich leicht aussprechen und fordert gar keine besondere Sprachkenntnisse, um seine Bedeutung recht zu verstehen. Dana's Uraninit bietet übrigens dieselben Vortheile, ist aber eine Silbe länger, als nöthig, und leichter mit Uranit zu verwechseln.

Minerale dieselbe Zusammensetzung zuerkannt, wie dem leicht künstlich zu erhaltenden Uranoxydoxydul $U_3O_8 = UO_2, 2UO_3$ oder (mit dem alten Atomgewicht für das Metall) UO, U_2O_3, dem Magneteisen und dem Spinell entsprechend.

Mineralogen und Chemiker sind hierin einig gewesen. So heisst es in Dana's System of Mineralogy (S. 154) betreffs der Zusammensetzung des Minerals: „Comp. $\dot{U}\ddot{U}$ (Rammelsberg) = Protoxyd of uranium 32,1, Sesquioxyd 67,9 = 100, but analyses vary much through mixtures with other substances". In Naumann-Zirkel's Lehrbuch finden wir (S. 364): „Chem. Zus. nach Rammelsberg, C. v. Hauer, Ebelmen, Scheerer u. A. hauptsächlich Uranoxydoxydul, jedoch als unreines Gebilde mit anderen Substanzen dermaassen gemengt" etc. In Roscoe-Schorlemmer's Ausführl. Lehrb. d. Chem. (1879) heisst es über die Oxyde des Urans: „Grünes Uranoxyd, $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$, findet sich als Uranpecherz in grösserer Menge bei Joachimsthal in Böhmen" etc.

Es liegt bei diesem Minerale der seltene Fall vor, dass man bis auf den heutigen Tag sich mit einer möglichst einfachen Formel begnügt hat, ohne eigentlich analytisch entscheidende Beweise für ihre Richtigkeit beigebracht zu haben. Man hat, kurz gesagt, keine sichere Kenntniss von der relativen Menge der beiden Oxyde gehabt, oder, wie man es jetzt ausdrücken kann — vorausgesetzt, dass die gewöhnliche einfache Gesetzmässigkeit auch hier vorliegt — man hat es unentschieden gelassen, ob die Säure in der salzartigen Verbindung als Meta-, Para- oder Orthosäure wirkte, ein, zwei oder drei Aequivalenten des Oxyduls entsprechend.

Dass diese Unsicherheit besteht, ist, wie man leicht erkennt, wesentlich darin begründet, dass eine vollständige Analyse, aus welcher sich die Zusammensetzung mit voller Bestimmtheit herleiten lässt, bei wenigen Mineralien mit so ganz besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, wie eben bei dem Uranpecherze. Ohne Rücksicht auf die an und für sich nicht unbedeutenden Schwierigkeiten eines ganz genauen Feststellens vom Oxydationsgrade des Urans braucht man

sich nur zu erinnern, dass die nie fehlenden fremden Beimengungen verschiedener Art, wie Carbonate, Silicate, Sulfate, Sulfide u. s. w. auch solche Bestandtheile enthalten können, welche, wie der Schwefel in den Sulfiden und Metalle, an etwas anderes, als an Sauerstoff, gebunden oder, in den Silicaten sich auf einer niederen Sättigungsstufe befindend, ebenso wohl wie das Uranoxydul selbst bei der Bestimmung des Sauerstoffäquivalentes ihren Antheil des zugeführten Sauerstoffs in Anspruch nehmen. Man muss also auch die relative Menge der accessorischen Bestandtheile auf's Genaueste kennen. Die Analyse an sich muss so scharf wie nur möglich sein. Und zuletzt bleibt noch die experimentell schwierig zu hebende Ungewissheit, ob das Eisen, insofern es wirklich an Sauerstoff gebunden ist, als Oxyd oder als Oxydul oder in beiden Oxydationsstufen zugleich in der Verbindung enthalten ist. Unter solchen Umständen kann man sich nicht wundern, dass die Chemiker für die undankbare Arbeit, welche eine ganz erschöpfende Untersuchung des Uranpecherzes mit sich bringt, wenig Interesse gehabt haben. Die Analysen desselben scheinen nicht selten zur Hauptaufgabe gehabt zu haben, auch die seltener vorkommenden Bestandtheile, wie neben Wismuth, Arsen u. s. w. Selen und Vanadin, genau zu bestimmen.

In der letzten Auflage von Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie finden sich insgesammt zehn Analysen des Minerals angeführt. Nur bei einer derselben kommt eine bestimmte Angabe vor über den relativen Gehalt von Uranoxydul und Oxyd, nämlich 28,84 von jenem auf 52,37 von diesem, also ziemlich nahe dem Verhältnisse $UO : U_2O_3$, wenn auch mit einem Ueberschusse von Oxydul (28,84 statt 21,95).

Aber die Angabe rührt von R. Hermann[1]) und muss schon deshalb mit besonderer Vorsicht aufgenommen wer-

[1]) In Dana's System of Mineralogy wird sie in Folge eines Druckfehlers Scheerer zugeschrieben. Die Zifferzahl der Analyse ist richtig angegeben, aber der Verfassername ist verwechselt worden.

den.[1]) Beim ersten Blick in den Bericht über die Analyse[2]) findet man diesen Zweifel auch völlig berechtigt, indem die Methode für die Bestimmung des Sauerstoffäquivalents bei aller Einfachheit und Leichtigkeit in der Ausführung unmöglich ein sicheres Resultat ergeben konnte. „Das in Kohlensäure zum Glühen erhitzte Mineral wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand stark geglüht.“ Aus der Gewichtszunahme, 2,18 pCt., vermindert um die für die Oxydation von Blei und Schwefel erforderliche Sauerstoffmenge (0,476 pCt.), wurde als Aequivalent des Sauerstoffs 1,704 pCt. erhalten. Aber das Uranoxyd kann ja nur mit Schwierigkeit rein erhalten werden. Für die Bereitung aus dem Nitrate wird also vorgeschrieben, dass das Erhitzen im Oelbade bei etwa 250° geschieht. Das Hydrat soll leicht Sauerstoff verlieren bei der Temperatur, wobei das Wasser vollständig abgegeben

---

[1]) Derjenige, welcher, wie es mit mir bei meiner langwierigen Arbeit über die Säuren der Tantalgruppe der Fall war, nicht umhin gekonnt hat, die endlosen Abhandlungen des genannten Verfassers über das Ilmenium, und was alles damit zusammenhängt, gründlich zu studiren, wird ein Urtheil, wie das oben abgegebene, natürlich finden. Was übrigens diesen sehr produktiven Verfasser besonders kennzeichnet, ist die wunderbare Leichtigkeit, womit er im Gebiete seiner zahlreichen Untersuchungen (der Mineralchemie) die schwierigsten chemischen Aufgaben löst, mag es auch heute in einer, morgen in einer anderen Weise geschehen. Ein interessantes Beispiel davon liefert auch die in Rede stehende Abhandlung, durch welche bewiesen werden soll, dass die Uranmineralien statt, der gewöhnlichen Annahme nach, wie Uranpecherz, ein unreines Uranoxydoxydul oder, wie der Gummit, ein unreines Uranoxydhydrat zu sein, mit einem Kieselsäuregehalte von 2 bis 5 pCt. sämmtlich Uransilicate nach der allgemeinen Formel zusammengesetzt sein sollen:

$$\dot{R}_4\ddot{S}i + 4\ddot{R}_4\ddot{S}i + m\dot{H} + nX,$$

worin das mit X ausgedrückte Glied fast alles Mögliche bedeuten kann, wie: R (As, S), $Ca\dot{C}$, $Ca_3\ddot{P}$ u. s. w. Das Uranpecherz z. B. erhält folgende Formel:

$$\dot{R}_4\ddot{S}i + 4\ddot{R}_4\ddot{S}i + 22\dot{H} + 9\dot{R}_4\ddot{U},$$

worin also das hier zu etwa 60 pCt. vorhandene, variable X gelegentlich eine Uranoxydverbindung ausmacht.

[2]) Dies. Journ. 76, 325.

wird u. s. w. Das Streben zur Salzbildung ist augenscheinlich allzu stark.

Man ist nicht berechtigt, eine grössere Beständigkeit des Oxyds in diesem besonderen Falle anzunehmen. Was aber, durch die Salpetersäure zum Oxyd oxydirt, bei der starken Glühhitze zum Oxydul (Oxydoxydul) zurückgegangen ist, lässt keinen Schluss zu auf das, was ursprünglich Oxydul war. Das Sauerstoffäquivalent muss zu niedrig gefunden worden sein. Die Analyse war also für den vorliegenden Zweck ohne Werth.

Der unter solchen Umständen nahe liegende Gedanke, selbst das Uranpecherz zu untersuchen, wurde nicht ausgeführt. Es zeigte sich nämlich bei der vorbereitenden Analyse, dass speciell die Schwefelmenge in der vorliegenden Probe gar zu hoch war, um entscheidende Schlüsse auf die Zusammensetzung des Ganzen zuzulassen, sowie dass der Aufschluss des Minerals mit wasserhaltiger Schwefelsäure zur Bestimmung des Sauerstoffäquivalents in diesem Falle unanwendbar befunden wurde. Mit anderen Arbeiten hinreichend beschäftigt, hätte ich sicherlich die ganze Frage bis auf Weiteres unberührt gelassen, wenn ich nicht bei weiterem Nachsehen in der betreffenden Literatur in Ebelmen's schon i. J. 1843 angestellten Analyse des Uranpecherzes[1]) alles das vorgefunden hätte, was mir für meinen besonderen Zweck nöthig war: eine vollständige, sorgfältig und genau ausgeführte Untersuchung des Minerals in einigermaassen reinem Zustande.

Der allgemeinen Ansicht gemäss ging Ebelmen von der Voraussetzung aus, dass das Uranpecherz nichts anderes sei, als eine durch andere Stoffe verunreinigte Sauerstoffverbindung des Urans. Aber schon aus dem Umstande, dass das Mineral beim Erhitzen in Stickstoff seine schwarze Farbe beibehält, aber, bei Luftzutritt erhitzt, sogleich olivengrün wird, liess sich der Schluss ziehen, dass „das Oxyd der Pechblende nicht mit dem olivengrünen Oxyd der Laboratorien identisch ist". Die Aufgabe wurde also zu derselben,

[1]) Ann. chim. phys. **1843**, S. 498. — Dies. Journ. **30**, 414.

welche ich mir gestellt hatte, nämlich die wirkliche Menge des Oxyduls durch entscheidende Versuche festzustellen.

Für Bestimmung des Sauerstoffäquivalents wurden abgewogene Mengen von dem Minerale und chromsaurem Kali mit Salzsäure erhitzt, und das freigemachte Chlor in eine Auflösung von schwefliger Säure geleitet. Der Unterschied in der Menge von gebildeter Schwefelsäure bei dem Versuche und mit derselben Quantität chromsauren Kalis allein gab das gesuchte Sauerstoffäquivalent für das Mineral im Ganzen. Dieselbe oder eine auf denselben Principien gegründete Bestimmungsmethode, wie die hier von Ebelmen benutzte und zuerst von ihm vorgeschlagene, möchte im vorliegenden Falle noch jetzt die einzige sein, welche ein ganz sicheres Resultat ergiebt.

Die so gefundene Sauerstoffmenge war 4,045 Grm. auf 100 Grm. Mineral. Mit Abrechnung von derjenigen Menge, welche zum Oxydiren von 4,82 Schwefelblei (1,28) und, mit Voraussetzung, dass das Eisen in solcher Form vorlag, von 3,10 Eisenoxydul (0,34) in Anspruch genommen wurde, blieben für das Uranoxydul noch 2,425 Grm. übrig.

Wenn die Pechblende grünes Oxyd, UO, U_2O_3, enthielte, so würde sie, wie Ebelmen ferner berechnet, nur 1,443 Grm. Sauerstoff absorbirt haben. Wenn das Oxyd der Pechblende Oxydul wäre, so hätte die absorbirte Sauerstoffmenge 4,329 betragen müssen. Das Oxyd $2UO, U_2O_3$ würde 2,165, das Oxyd $3UO, U_2O_3$ 2,896 Grm. absorbirt haben.

Die gefundene Sauerstoffmenge liegt zwischen den beiden zuletzt angeführten Zahlen (Mittel von beiden 2,530, gefunden 2,425). Wenn man das Eisen als Oxyd und nicht, wie es geschehen ist, als Oxydul annähme, so sollte die gefundene Sauerstoffmenge 2,765 ausgemacht haben, also ganz nahe der Zahl für das Oxyd $3UO, U_2O_3$. Die Oxydationsstufe des Eisens lässt sich nicht sicher entscheiden. Die bei Annahme von Eisenoxydul etwas besser stimmende Formel $2UO, U_2O_3$ wird von Ebelmen auch deshalb als die wahrscheinlichste angenommen, weil dieses Oxyd künstlich dargestellt werden kann.

Ich lasse hier die Zahlenresultate von Ebelmen's Untersuchung folgen, theils wie sie unmittelbar erhalten wurden, theils wie sie sich aus dem angeführten Oxydationsversuche und mit Annahme der Formel $2UO, U_2O_3$ oder U_4O_5 für das ursprüngliche Uranoxyd ergeben:

Grünes Uranoxyd	75,94	Schwarzes Uranoxyd	75,23	Sauerst.
Schwefel	0,60			
Blei	4,22	Schwefelblei	4,82	
Kieselsäure	3,48	„	3,48	1,809
Kalk	5,24	„	5,24	
Magnesia	2,07	„	2,07	
Natron	0,25	„	0,25	3,24
Eisenoxydul	3,10	„	3,10	
Manganoxydul	0,82	„	0,82	
Kohlensäure	3,32	„	3,32	2,41
Wasser	1,85	„	1,85	1,64
	100,89		100,18	

Aus den Sauerstoffrelationen bei Kohlensäure, Kieselsäure und einatomigen Basen glaubt Ebelmen den Schluss ziehen zu können, dass die mit Kohlensäure nicht vereinigten Basen (mit 2,030 Sauerstoff) mit der Kieselsäure verbunden sind, weil sich letztere nach dem Behandeln des Minerals mit Säuren im gallertartigen Zustande befindet und sich völlig in Aetzkali auflöst (wahrscheinlich also in der Form eines wasserhaltigen Silicates, dem Willarsit ähnlich).

Ebelmen's Analyse, wie sie in der obigen Tabelle links erscheint, findet sich regelmässig in den grösseren Handbüchern angeführt. Dagegen wird von den rechts angeführten Zahlen gewöhnlich gar nichts ausgesprochen, eben so wenig wie von der darin enthaltenen Ansicht über die Zusammensetzung des Oxyds in der Pechblende. In der ersten Auflage seines Handbuchs d. min. Chem. (1860, S. 177) erwähnt Rammelsberg diese Ansicht Ebelmen's, dass das Oxyd nicht $\dot{U}\ddot{U}$, sondern $\dot{U}_2\ddot{U}$ oder $\dot{U}_3\ddot{U}$ sei; jedoch fügt er dazu die Bemerkung: „Allein seine Versuche lassen dies bei der sehr complicirten Mischung des Erzes nicht deutlich erkennen.“ In der letzten Auflage kommt dagegen hierüber kein Wort vor; eben so wenig in Dana's System of mineralogy. Man hat augenscheinlich die vorgeschlagene

Formel mit 2UO so wenig natürlich oder wenigstens die Beweise für dieselbe so wenig befriedigend gefunden, dass man es nicht für nöthig hielt, neben der gewöhnlich angenommenen sie als vorgeschlagen anzuführen. Uebrigens kann in vierzig Jahren viel vergessen werden. So finden wir ja auch Ebelmen unter den Autoritäten für die gewöhnlich angenommene Formel citirt.

Wir verlassen nun Ebelmen selbst, indem wir uns erlauben, seine nur zu wenig beachtete werthvolle Arbeit nach bestem Ermessen für eigene Zwecke zu benutzen. Zuerst jedoch eine beiläufige Bemerkung.

Bei Umrechnung von Ebelmen's Zahlen fand ich einen nicht unwesentlichen Fehler bei der Berechnung der Sauerstoffmengen, welche zur Oxydation der verschiedenen Uranoxyde nöthig sein sollten. Während also bei den übrigen Zahlen der Unterschied (wegen der etwas verschiedenen Atomzahlen) sich sehr gering gezeigt hat, ist die Sauerstoffmenge für die Oxydation des Oxyds 3UO, U_2O_3 nicht unbedeutend zu hoch angegeben worden, nämlich zu 2,896 statt 2,618, wie es eigentlich sein sollte. Es könnte unnöthig scheinen, diesen Fehler zu erwähnen (augenscheinlich ist es kein Rechnungsfehler, sondern ein Schreibfehler, indem statt 2,596, wie es nach Ebelmen's Rechnung das Richtige gewesen wäre, zufällig 2,896 geschrieben worden ist), und zwar um so mehr, weil dieser Fehler auf das Resultat, wozu Ebelmen selbst gekommen ist, eigentlich gar keinen Einfluss geübt hat. Nichts desto weniger bietet derselbe einiges Interesse dar. Wenn nicht der Fehler gewesen wäre, so würde Ebelmen gewiss die Bemerkung gemacht haben, dass bei Annahme vom Eisen als Oxyd die gefundene Zahl 2,765 nicht nur der Zahl (2,618 oder 2,596), welche der Formel 3UO, U_2O_3 entspricht, nahe kommt, sondern sie sogar übersteigt. Er würde sich dadurch veranlasst gefunden haben, die Gegenwart des Eisens in der Form von Oxydul noch entschiedener anzunehmen, weil die als die wahrscheinlichste angenommene, wenn auch nicht besonders gut passende Formel 2UO, U_2O_3 sich sonst in keiner Weise mit den Ergebnissen der Analyse vereinigen liess.

Ungemein wichtiger sind jedoch die Zahlen Ebelmen's, welche unmittelbar aus seiner chemischen Untersuchung hervorgegangen sind.

In der Meinung befangen, dass nichts anderes zu entscheiden sei, als die Oxydationsstufe des Urans in der Pechblende, nimmt Ebelmen es als selbstverständlich an, dass das Blei, eben so wohl wie die übrigen beigemengten Stoffe, dem Mineral als solchem ganz fremd seien. Es war dann natürlich, das Blei als mit dem Schwefel verbunden zu betrachten, und dies um so mehr, weil seine Menge so gut wie vollständig auf die gegebene Schwefelmenge passte. 4,22 Pb erfordern 0,65 S. Gefunden 0,60.

Mit seiner ausserordentlich reichen Erfahrung im Gebiete der Mineralchemie und seinem dadurch in hohem Grade geschärften Blicke für die Zusammensetzung der Mineralien konnte es Rammelsberg nicht entgehen, dass möglicher Weise in der Pechblende ein Uranat nach dem gewöhnlichen Sinne des Wortes enthalten sei. Es heisst also im Anschluss an den soeben aus der ersten Auflage seines Handbuchs citirten Satz (S. 177): „Die Schwefelmetalle, Silicate und Carbonate müssen doch als Verunreinigungen betrachtet werden, wiewohl man gar nicht weiss, ob nicht ein Theil der Basen als Vertreter des einen oder anderen der beiden Uranoxyde vorhanden ist.“ In der letzten Auflage findet sich eben so wenig dieser Satz, wie der oben angeführte, betreffend die Ansichten Ebelmen's, welche diese Bemerkung veranlassten.

Nach meiner Ansicht kann hieran nicht im Entferntesten gezweifelt werden. Ebenso unzweifelhaft musste ich es andererseits finden, dass gerade das Blei vor anderen Metallen das Uranosum substituire.

Vielerlei Gründe sprechen dafür, und nicht nur die Kenntniss, welche wir jetzt haben von natürlichen Uranaten, welche ohne jede Frage auf der basischen Seite Blei enthalten. Schon der erste vergleichende Blick auf die verschiedenen Pechblendeanalysen muss einen solchen Gedanken herbeiführen — und, wenn ich mich recht erinnere, ist er auch schon lange zuvor ausgesprochen, wenn auch von Nie-

mandem ernstlich berücksichtigt worden. Nach sämmtlichen in Rammelsberg's Handbuche angeführten zehn Analysen, mit Ausnahme einer einzigen, ist Blei als nicht unwesentlicher Bestandtheil vorhanden und dies auch in solchen Fällen, wo ausser Sauerstoff der Schwefel oder jede andere Substanz, mit welcher das Blei verbunden sein kann, vollständig fehlen. Freies Bleioxyd kann nicht angenommen werden; Bleisilicat, wenn auch jedenfalls nicht unbekannt, ebensowenig, weil dann eine andere, noch weniger dafür passende Base in Freiheit gesetzt würde. Was dagegen den Ausnahmefall betrifft, wobei das Blei vollständig fehlt, so müssen wir dabei den sehr bemerkenswerthen Umstand hervorheben, dass statt dessen Wismuth und Antimon in nicht geringer Menge vorkommen. Der Ausnahmefall wird also nur ein weiterer, besonders interessanter Beweis für die eigenthümliche Bedeutung des Bleies. Mit einem Worte, das Blei in der gewöhnlichen Pechblende muss mit dem Urane selbst in Verbindung gedacht werden.

Ferner erhebt sich die Frage, wohin der Schwefel gehört. Zum Glück ist bei dem von Ebelmen untersuchten Mineral jede Wahl ausgeschlossen. Eisen ist das einzige Metall, womit der Schwefel verbunden sein kann.

In welcher Verbindungsform finden sich nun Eisen und Schwefel miteinander vereinigt?

Bezüglich der qualitativen Untersuchung des Minerals bemerkt Ebelmen (a. a. O. S. 415): „Chlorwasserstoffsäure erzeugt mit der Pechblende eine Entwickelung von Kohlensäure, nachher von Schwefelwasserstoff.“ Als besondere Ursache, warum die Oxydationsstufe des Eisens sich nicht genau bestimmen lässt, wird (S. 420) angeführt, dass „die Substanz von Chlorwasserstoff unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff angegriffen wird, und sich folglich das Eisen immer als Oxydul in der Auflösung findet.“ Ich finde es deshalb wahrscheinlich, dass das beigemischte Schwefeleisen eher Magnetkies als Schwefelkies gewesen sei. Dass kleine Partikeln von dieser Kiesart sich in dem Erze eingesprengt finden, ist wenig auffallend.

Die nothwendigen Voraussetzungen wären hiermit ge-

geben. Wir befinden uns auf dem gewöhnlichen Standpunkte nach Abschluss einer Analyse, und es bleibt uns nur übrig, zu rechnen.

Eine fremde Beimischung, die ohne Weiteres ausgeschieden wird, ist das nach der Kohlensäuremenge berechnete Carbonat, weil die Kohlensäure ohne Bedenken als an Kalk gebunden angenommen werden kann. 3,32 CO_2 entsprechen 4,22 CaO. Rest 1,02 CaO.

Mit Annahme der Formel des Magnetkieses Fe_7S_8 würden 0,60 pCt. Schwefel zur Bildung desselben 0,918 pCt. Eisen erfordern. Rest 1,493, entsprechend 1,919 FeO. Aus 4,22 Blei werden 4,54 pCt. Bleioxyd berechnet.

Das gefundene Sauerstoffäquivalent für das Ganze war 4,045 Grm. Zur Oxydation von 1,518 Fe_7O_8 werden 1,293 Sauerstoff verbraucht, für 1,919 FeO ebenso 0,213. Mit Abrechnung davon, insgesammt 1,506 Grm., bleibt für das Uranoxydul 2,539 Grm. auf 100 zurück. Das Sauerstoffäquivalent wird also sogar etwas grösser, als es früher angenommen wurde.

Ebelmen's oben mitgetheilte Analyse würde mit Benutzung hiervon folgenden etwas veränderten Ausdruck erhalten:

		Sauerstoff		
Uranoxyd	31,67	5,28	3,00	
Uranoxydul	43,16	5,08	2,88	3,06
Bleioxyd	4,54	0,32	0,18	
Kieselsäure	3,48	1,85	1,05	
Eisenoxydul	1,92	0,42	0,24	
Manganoxydul	0,82	0,18	0,11	
Kalkerde	1,02	0,29	0,16	1,03
Magnesia	2,07	0,83	0,47	
Natron	0,25	0,06	0,04	
Wasser	1,85	1,64	0,93	
Kohlens. Kalk	7,54			
Magnetkies	1,52			
	99,84			

Die Sauerstoffrelation zwischen Säuren und Basen wäre also = 4,05 : 4,09 = 1 : 1. Schon hieraus folgt, dass eine Verbindungsform vorliegt von ganz derselben Art, wie bei den im Vorigen angeführten Fällen. Es sind ausschliesslich

Mono- oder Orthosalze, welche neben kohlensaurem Kalk und Magnetkies das Mineral zusammensetzen.

Die Auffassung, dass das Blei mit Sauerstoff vereinigt in Verbindung mit Uran sei, findet eine kräftige Stütze in der Sauerstoffrelation bei dem Uranoxyde und andererseits den Uranosum- und Bleioxyden zusammen genommen = 3 : 3,06. Der Uranoxydulgehalt, obgleich 1,94 pCt. höher, als ihn Ebelmen annahm, reicht noch nicht zur Bildung des Oxydes $3UO, U_2O_3$ hin, wenn auch diese Formel als Ausdruck für ein reines Uranoxyd jedenfalls viel besser passen sollte, als diejenige mit 2UO. Wird das Bleioxyd mitgenommen, so ist die Richtigkeit der Formel unverkennbar.

Das im Sauerstoffgehalte ausgedrückte Verhältniss zwischen Uranoxydul und Bleioxyd 2,88 : 0,18 möchte sich am angemessensten zu 2,8 : 0,2 oder 28 : 2 ausgleichen lassen.

Wir erhalten demnach folgende Formel des Uranates:

$7UO_2, PbO, 5UO_3 = U_7Pb(O_6U)_5$ oder $UPbO_6U + 2U_3(O_6U)_2$,

also 1 Mol. Bleiuranouranat auf 2 Mol. Uranouranat, was berechnet folgende Werthe ergiebt:

		Berechnet.	Gefunden.
$5UO_3$	= 1440	40,37	39,90
$7UO_2$	= 1904	53,38	54,38
PbO	= 223	6,25	5,72
	2567	100,00	100,00

Was dagegen die rein accessorischen Gemengtheile betrifft, so finden wir, dass nach dem Abziehen von Kohlensäure, Kalk, Eisen und Schwefel in der Form von kohlensaurem Kalk und Magnetkies das zurückbleibende unverkennbar als ein völlig normales, wasserhaltiges Monosilicat zu betrachten ist. Der Sauerstoff in Basen, Säure und Wasser verhält sich nämlich wie 1,03 : 1,05 : 0,93 oder augenscheinlich = 1 : 1 : 1.

Es kann also keine Schwierigkeit bieten, auch für das Mineralgemenge im Ganzen einen passenden Ausdruck zu finden. Seine Zusammensetzung dürfte am genauesten der folgenden Formel entsprechen:

$$2U_7Pb(O_6U)_5 + 5(R_2O_4Si, 2aq) + 7CaO_2CO + {}^1/_5Fe_7S_8.$$

Um auch hier Berechnetes und Gefundenes zu vergleichen, ist es nur übrig, das Sauerstoffverhältniss in den Silicatbasen FeO, MnO, CaO, MgO, Na_2O von 0,24 : 0,11 : 0,16 : 047 : 0,04 zu 0,25 : 0,10 : 0,15 : 0,45 : 0,05 abzurunden. Wir erhalten dann:

			Berechnet.	Gefunden.
$2U_7Pb(OU)_5$	=	7184	79,27	79,37
$5SiO_2$	=	300	3,33	3,48
$2^1/_2 FeO$	=	180	2,00	1,92
MnO	=	71	0,79	0,82
$1^1/_2 CaO$	=	84	0,93	1,02
$4^1/_2 MgO$	=	180	2,00	2,07
$^1/_2 Na_2O$	=	31	0,34	0,25
$10H_2O$	=	180	2,00	1,85
$7CaO_2CO$	=	700	7,78	7,54
$1^1/_2 Fe$	=	84	0,94	0,92
$1^3/_4 S$	=	56	0,62	0,60
		9000	100,00	99,84

Die Uebereinstimmung zwischen dem Gefundenen und dem durch die Rechnung Gegebenen ist in jeder Hinsicht so vollständig, wie man es nur wünschen kann, vor allem bei einem so complicirten Mineralgemische, wie dem hier vorliegenden und bei der zu gleicher Zeit so besonders grossen Schwierigkeit in der Ausführung einer ganz genauen Analyse. Wenn die Formel für die Hauptsubstanz im voraus gegeben und das Mischungsverhältniss bei den übrigen Stoffen im voraus bekannt wäre, so könnte es mit Recht heissen, dass diese Uebereinstimmung ein sehr vortheilhaftes Zeugniss für die Genauigkeit der Analyse liefert. Man kann aber andererseits mit gleichem Recht den Satz umkehren. Bei der Erfahrung, die wir über die allgemeine Art von Ebelmen's chemischen Arbeiten schon lange haben, können wir uns getrost auf die Genauigkeit der Analyse verlassen. Wenn aber die Analyse unzweifelhaft richtig ist, so muss auch die Uebereinstimmung zwischen den daraus unmittelbar hergeleiteten und den auf theoretischem Wege gegebenen Zahlen als entscheidender Beweis dafür angesehen werden, dass die Voraussetzungen, worauf sich die Berechnungen stützen, und die damit gegebenen Ansichten über die

Constitution des Minerals wirklich ihre volle Berechtigung haben.

Dass die Uranmineralien des norwegischen Pegmatitgranites mit der gewöhnlichen Pechblende in nahem Zusammenhange stehen müssen, liegt, wie schon früher bemerkt, sehr nahe. Als Scheerer schon vor 36 Jahren uns das erste Mal mit einem solchen bekannt machte, bedachte er sich keinen Augenblick, es als „eine eigenthümliche Art von Uranpecherz" zu bezeichnen. Wie dieses zusammengesetzt war, so musste der Hauptsache nach auch die neue Art des Minerals constituirt sein. Die Spinellformel, welche man für die Hauptform als sicher festgestellt annahm, musste auch ohne Weiteres für die Unterart gelten. Wir haben gesehen, dass der Fall auch dann derselbe blieb, wenn uns die vollständige Analyse mit der, allerdings im voraus kaum zu erwartenden Gegenwart von Thorium und ähnlichen Metallen bekannt machte.

Nachdem wir jetzt, wie ich hoffe, in diesen thoriumhaltigen Uranverbindungen bei weitem mehr basische Combinationen, als es die Varietäten der Spinellgruppe sind, sicher erkannt haben, so müssen wir, in entgegengesetzter Richtung unsere Schlüsse ziehend, für sehr wahrscheinlich erklären, dass, weil die besser bekannten norwegischen Uranine $3RO$ auf $1R_2O_3$ oder RO_3 enthalten, auch der gewöhnliche Uranin ähnlich zusammengesetzt ist. Wir schliessen also von der Unterart auf die Art. Wir würden aber auf diesem Wege jetzt wie früher, wenn das Verhalten das entgegengesetzte war, nie weiter kommen als zu Wahrscheinlichkeiten oder sogar nur zu blossen Möglichkeiten, weil ja augenscheinlich nichts hindert, dass die Gegenwart oder andererseits die vollständige Abwesenheit der Erdmetalle auch eine wesentliche Verschiedenheit im Baue des Ganzen mit sich bringen könne. Dieses Stehenbleiben bei Vermuthungen und halben Wahrheiten habe ich von Anfang an zu vermeiden gesucht. Es wurde mir deshalb, wie ich schon früher bemerkt habe, die Untersuchung des erwähnten Mossminerales bald eine Frage von ganz untergeordneter Bedeutung im Vergleich zu derjenigen, zu deren Beantwortung

das alte Uranin selbst drängte. Ich war deshalb, um zu einer entscheidenden Antwort zu gelangen, genöthigt, die Antwort dort zu suchen, wo sie allein zu finden war: bei dem eigentlichen Uranine selbst, dem Uranpecherze. Ich war deshalb angenehm überrascht, zu finden, dass ich nach sorgfältigster Prüfung einer schon vor 40 Jahren ausgeführten Pechblendeanalyse die Antwort auf die richtig aufgefasste Frage nach der chemischen Constitution des Uranins mit der vollen Kraft des entscheidenden Beweises im voraus gegeben fand.

Es bleibt uns noch übrig, die Ergebnisse der im Vorigen gemachten Darlegung kurz zusammenzufassen.

Die natürlichen Uranate, für welche der von altersher bekannte Uranin, die Pechblende oder das Uranpecherz den Prototypus ausmachen, sind, soviel wir bis jetzt wissen, sämmtlich nach der allgemeinen Formel $3RO,U_2O_3$ oder mit dem verdoppelten Atomgewichte $3RO,UO_3 = R_3O_6U$ zusammengesetzt. Das Uranoxyd oder, wie es hier eher heissen sollte, die Uransäure, fungirt also in diesem Falle regelmässig als sogenannte Orthosäure. Auf der basischen Seite tritt immer das Uranoxydul überwiegend auf, während andererseits, wie es scheint, ebenso regelmässig das Blei oder ein damit verwandtes Metall das Uranosum theilweise vertritt.

Die bisher geltende Ansicht, nach welcher das Uranin nichts Anderes ist, als das gewöhnliche grüne Oxydoxydul (UO,U_2O_3 oder $UO_2,2UO_3$), fällt vollständig mit der ältesten leicht erklärlichen Ansicht zusammen, nach welcher von den beiden damals angenommenen Oxyden, dem Oxydule UO und dem Oxyde U_2O_3, jenes mit dem Oxyde des Uranpecherzes in Allem identisch war. Zur Annahme eines dritten Oxydes neben diesen ganz regelrecht zusammengesetzten gab es keinen Anlass. Die verschiedene Farbe, olivengrün und schwarz, war nicht ohne Analogie bei anderen Körpern, z. B. dem Schwefelquecksilber. Als nun nach der bekannten Entdeckung Peligot's an die Stelle des alten Uranmetalls dessen Oxydul UO trat, wurde damit auch das frühere

Oxydul in eine Mittelform zwischen Oxydul und Oxyd: U_3O_4 umgewandelt, welche man, bei unveränderter Formel des Oxydes, ganz natürlich als eine Verbindung von beiden $= UO, U_2O_3$ auffasste. Die Spinellformel des Pechblendeoxydes war damit gegeben. Es fehlte nur, um ihre Richtigkeit zu beweisen, die schon im Jahre 1847 von Scheerer gemachte Entdeckung, dass das Mineral auch wirklich in der Form des Spinelles krystallisirt. Strenge experimentelle Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht haben vollständig gefehlt. Der einzige für ihre Unrichtigkeit gegebene (von Ebelmen) ist vollständig übersehen worden. — Die wissenschaftliche Erkenntniss des Uranes hat sich überhaupt sehr langsam entwickelt.

In späterer Zeit ist man mit einigen Abarten des Uranins bekannt geworden, welche man in den Pegmatitgraniten des südlichen Norwegens zusammen mit Niobaten, Phosphaten u. s. w. sparsam angetroffen hat und in welchen auch Thorium und damit verwandte Erdarten neben dem Blei enthalten sind. Sie könnten gemeinschaftlich mit dem Namen Thoruranine bezeichnet werden. In kleineren Parthien in der feldspathreichen Bergart eingesprengt, sind sie theils durch ihre oft deutlich ausgebildeten Krystalle, theils durch ihre bei weitem grössere Reinheit ausgezeichnet, während der Uranin selbst (aus den bekannten ausländischen Fundorten in Böhmen, Sachsen u. s. w.) immer amorph und ohne Ausnahme in hohem Grade durch andere Stoffe verunreinigt ist, wie durch kohlensauren Kalk, Silicate (wie es scheint, stets in der Form von Monosilicaten), Kiese und ähnliche Körper.

Nach der genauer bestimmten chemischen Zusammensetzung, insofern sie bis jetzt bekannt ist, können wir die folgenden drei Formen unterscheiden:

A. Der eigentliche Uranin, Uranpecherz.

Die einzige bis jetzt vollständig untersuchte Probe dieses Minerales, von Joachimsthal, 1843 von Ebelmen analysirt, hat, nach Abrechnung der fremden, über 20 pCt. betragenden

Beimischungen, eine der folgenden Formel entsprechende Zusammensetzung:

$7UO_2, PbO, 5UO_2 = U_7Pb(UO)_5$ oder $UPbO_6U + 2U_3(O_6U)_3$.

Nach den übrigen, hinsichtlich der Feststellung des Uranoxydulgehaltes noch unvollständigen Analysen zu urtheilen, ist der Bleigehalt überall ziemlich derselbe relativ geringe (4—5 pCt. PbO auf etwa 40 pCt. UO_2). Der an Blei reichste Uranin ist ein sehr unreines Mineral von der Nordküste des Oberensees in Nord-Amerika, Genth's und Whitney's sog. Coracit. Ganz besonderes Interesse hat eine Abart von Johann-Georgenstadt, von Rengert analysirt, worin das Blei vollständig durch Wismuth und Antimon ersetzt ist (vgl. Rammelsberg, g. Handb. d. Min.-Ch.).

B. Thoruranine.

Wir kennen davon bis jetzt zwei Formen:

1) Bröggerit. Das von mir analysirte, von Brögger zuerst beobachtete Mineral von Anneröd in der Gegend von Moss. Die Hauptmasse ist nach folgender Formel zusammengesetzt:

$$UO_2, RO, UO_3 = URO_6U,$$

oder genauer bestimmt:

$$6URO_6U + U_3(O_6U)_2,$$

worin, wie schon oben gesagt, das R Thorium, Cer- und Ytter-Metalle (vorzüglich das erstgenannte) bedeutet.

Das Mineral ist deutlich krystallinisch, übrigens wohl erhalten, und enthält ausser einem wasserhaltigen Eisencalciummonosilicate (etwa 3 pCt.) keine fremden Beimengungen.

2) Cleveit. Von Garta in der Nähe von Arendal. Entdeckt und beschrieben von A. Nordenskiöld, analysirt von G. Lindström. Die Analyse führt am nächsten zu der Formel:

$$UO_2, 4RO, 2UO_3 + 4aq = UR_4(O_6U)_2 + 4aq.$$

Das hier in doppelt größerer Menge auftretende R bedeutet dieselben Metalle wie im vorigen Falle: neben Blei, Thorium, Cer- und Yttermetalle. Die letztgenannten treten in relativ grosser Menge auf, und möglicherweise im Zusam-

menhang damit scheinen auch Eisen und einige allgemeiner vorkommende Erdmetalle, wenn auch in sehr geringen Quantitäten, Bestandtheile des Uranates zu sein. Weil jedoch das Mineral augenscheinlich nicht ganz unverändert vorlag, so ist es für den Augenblick unmöglich, mit voller Sicherheit hierüber zu entscheiden, gleichwie die Bedeutung des relativ hohen Wassergehaltes aus demselben Grunde noch nicht klar liegt.

Endlich ist noch etwas zu sagen über das schon 1847 von Th. Scheerer[1]) als „krystallisirtes Uranpecherz" beschriebene Mineral von Strömsheien in Sätersdalen, also ebenfalls in Norwegen, welches später von R. Hermann[2]) ganz ohne Grund Uranoniobit benannt wurde, ein Name, mit dem die Handbücher unnöthigerweise belastet worden sind.[3]) Wegen Mangels an Material konnte Scheerer nur eine vorläufige Analyse liefern. Wenn nun neben 76,6 pCt. U_3O_4, 1 pCt. MnO, 4,1 Wasser und 2,7 pCt. Verlust und Gangart, nicht weniger als 15,6 pCt. als Bleioxyd, Metallsäuren und Kieselsäure bezeichnet werden, so wird doch ausdrücklich gesagt, dass die grösste Menge davon Bleioxyd war und dass die Metallsäuren möglicherweise durch Beimengung eines an derselben Stelle vorkommenden Uranniobminerales herrühren. Da die genannten drei Stoffe kaum in anderer Weise nebeneinander erhalten werden konnten, als nach der bei den schwarzen Pegmatitmineralien so oft angewandten Methode der Zersetzung mit saurem schwefelsaurem Kali, so hindert allerdings nichts, anzunehmen, dass die nach dem starken Erhitzen unvollständig ausgewaschene Masse auch Thor- und Cer-Kaliumsulfat enthalten konnte.

[1]) Pogg. Ann. 72, 573.

[2]) Dies. Journ. 1859, I, 326.

[3]) Während die Gegenwart von Tantalsäuren einem jeden Anderen, wie dem Entdecker selbst, mit aller Wahrscheinlichkeit als zufällig und unwesentlich vorkommen muss, findet Hermann darin nur eine willkommene Bestätigung seiner neuen Uransilicattheorie (vgl. S. 205 Anm.), durch welche „auch der Gehalt dieses Minerals an tantalähnlichen Säuren eine andere Bedeutung erhält. Dieselben sind offenbar Bestandtheile des accessorischen X und vertreten darin Uranoxyd." (!)

Das Mineral konnte ein Thoruranin gewesen sein. War aber, wie wir wohl annehmen müssen, die Analyse wenigstens in qualitativer Hinsicht vollständig, so muss hier wirklich von einem eigentlichen Uranine, welches ausschliesslich Blei neben Uranosum enthielt, die Rede sein. Eigenthümlich ist die gänzliche Abwesenheit von Eisen. Der Mangangehalt, wenn auch nur 1 pCt.!, deutet auf die Gegenwart von 4,4 bis 7,1 pCt. tantalähnlichen Säuren in Form von beigemischtem Mangancolumbit, resp. Tantalit oder von beiden nebeneinander. Kommen hierzu einige Procent Kieselsäure, so könnte der Bleigehalt ungefähr auf den Uranin passen. Eine Analyse des Minerals von diesem Fundorte würde kein geringes Interesse haben.

Im Anschluss an Obiges seien einige Bemerkungen gemacht, zu denen ich mich in meiner Eigenschaft als Chemiker veranlasst sehe.

Ich habe schon im Vorigen mit Nachdruck darauf hingewiesen, dass wir in den natürlichen Uranaten Verbindungen kennen gelernt haben, worin die Uransäure als sogenannte Orthosäure mit sauerstofffreiem Radicale wirkt. Da, wie schon oben bemerkt, diese Verbindungsform bei anderen schwächer negativen Elementen keineswegs selten vorkommt, so kann wohl ihr Auftreten auch hier nicht besonders überraschen. Gleichwie aber Ebelmen, als er, gestützt auf seine Analyse, die endliche Formel für das Pechblendeoxyd aufstellen sollte, bei der Wahl zwischen derjenigen mit 2 UO und der sogar noch besser passenden mit 3 UO sich selbst gegenüber den Einwand machte: „Man müsste auch dieses Oxyd künstlich darstellen können“, so könnte vielleicht auch jetzt gegen die von mir gegebene Formel der Pechblende eingewendet werden, dass das Oxyd $3\,UO,\ U_2O_3$, welches dem Ganzen zu Grunde liegen soll, nicht hat künstlich dargestellt werden können. Wenn irgend eines der Uranoxyde in offener Luft geglüht wird, so entsteht bekanntlich das grüne Oxyd $UO,\ U_2O_3$ (oder $UO_2,\ 2\,UO_3$), dieselbe intermediäre Verbindungsform, welche z. B. immer entsteht, wenn eines der Manganoxyde bei Luftzutritt geglüht wird. Peligot giebt

allerdings an, dass bei hinreichend starker Glühhitze der Sauerstoffverlust so weit getrieben werden kann, dass das Oxyd $2\,UO, U_2O_3$ (UO_2, UO_3) entstehen soll. Andere bestreiten, dass dem so ist; jedenfalls wird die Farbe des Products um so dunkler, je stärker die Hitze ist. Von einem so weitgehenden Sauerstoffverluste, dass das Oxyd $3\,UO, U_2O_3$ entsteht, ist nie die Rede.

Dies alles ist vollkommen richtig. Ohne Rücksicht darauf, dass sich vielerlei Körper in der Natur vorfinden, welche noch kein Chemiker darstellen kann, werden wir mit einem Einwand wie diesem leicht fertig. Wir befinden uns jetzt auf einem ganz anderen Standpunkte, als wenn damals Ebelmen das fragliche Problem lösen sollte. Für uns handelt es sich nicht um das Oxyd als solches. Ebenso wenig wie dieses Oxyd bis jetzt bei den Laboratoriumsversuchen des Chemikers entstanden ist, ebenso wenig kennen wir es, soweit unsere jetzige Erfahrung reicht, als ein Produkt der Naturkräfte im Grossen. Der natürliche Uranin ist nicht ein Uranosumorthouranat, sondern Bleiuranosumorthouranat. Die Gegenwart des Bleies oder eines in qualitativer Hinsicht verwandten Metalles scheint für die Entstehung des Complexes unumgänglich nöthig zu sein.

Ich halte es also gar nicht für unwahrscheinlich, dass, wenn das grüne Uranoxyd in inniger Mischung mit einer passenden Menge von Bleioxyd und vielleicht etwas Thoroxyd stark erhitzt sind, der Sauerstoffverlust durch die blosse Einwirkung der Hitze weiter getrieben werden kann, als durch Glühen des reinen Oxydes für sich.

Aber ohne Rücksicht hierauf — die Annahme einer prädisponirenden Verwandtschaft soll ja in unserer erleuchteten Zeit unmodisch sein — befinden wir uns augenscheinlich auf dem schwer zugänglichen Gebiete, wo es sich um die vielen Elementen ganz eigenthümlichen Verwandtschaften handelt, bei welchen wir mit unseren Bemühungen, die Einzelnheiten in bestimmte allgemeine Kategorien einzuordnen, zu kurz kommen. Wie wir es z. B. nicht erklären können, warum das Bor, bei starker Glühhitze zwischen Sauerstoff und Stickstoff frei wählend, der allgemeinen Erfahrung zu-

wider den letzteren vorzieht, fast ebenso wenig können wir die Ursache ausfindig machen, warum eben das Blei, wie es hier der Fall zu sein scheint, so ganz besonders für den fraglichen Complex passend ist. Nur so viel können wir vom allgemeinen chemischen Standpunkte als mit Nothwendigkeit gegeben finden, dass es ein beziehungsweise schwach positives Metall sein muss, welches eine ähnliche Rolle spielt in einem Salze wie diesem, welches denjenigen Uranaten entgegengesetzt ist, die so leicht entstehen, wenn kräftige Basen, wie die Alkalien, auf die Uransäure einwirken, sofern die Säure in jenem Falle mit vollkommen sauerstofffreiem, in dem letzteren dagegen mit einem sogar sauerstoffreicheren Radicale (Diuranyl U_2O_5) wirksam ist, als in der Metasäure (der eigentlichen Uranylsäure mit dem Radicale UO_2). Wenn nun aber das Blei (oder ein Stellvertreter desselben unter den schweren Metallen) gehörig seinen Platz in dem Complexe eingenommen hat, so finden wir damit auch den Weg gleichwie geöffnet für andere entschieden basische Metalle, und zwar unter ihnen besonders die seltenen Erdmetalle. Wir müssen hierin ganz eigenthümliche Verwandtschaftsäusserungen des Urans erkennen, wenn es auch, streng genommen, sich hier nicht um die unmittelbare Verbindung des Metalles selbst, sondern erst eine solche durch Vermittelung des Sauerstoffs handelt. Wenn man nicht auf diesen Umstand Rücksicht nimmt, so könnte man einen ähnlichen Fall suchen in der Knallsäure, welche auf ein Metall, wie Silber oder damit analoge Metalle Anspruch macht, so dass ohne die Gegenwart eines solchen die kräftiger positiven Metalle in die Verbindung nicht eintreten können.

Unter den seltenen Erdmetallen scheint unverkennbar das Thorium am geeignetsten zur Vertretung des Uranosums zu sein. Wir können dies natürlich finden wegen der hinreichend constatirten Aehnlichkeit beider bezüglich des Atomwerthes. Der Austausch kann ohne Weiteres, Atom für Atom, vor sich gehen. Weiter aber können wir bei ausschliesslicher Benutzung der quantitativen Charaktere nicht kommen. Wenn einmal das Thorium eingetreten ist, so nimmt es auch die Metalle von der Cer- und der Yttriumgruppe mit sich,

nicht weil die Atomwerthe dieselben oder die Oxyde ähnlich zusammengesetzt sind, sondern augenscheinlich einzig und allein deshalb, weil diese Metalle in rein qualitativer Hinsicht einander äusserst nahe stehen. Wenn meine Auslegung von der Analyse des Cleveites auch in unwesentlichen Punkten richtig ist, so kann man sich vorstellen, dass das schon in grösserer Menge auftretende Yttrium auch für das näher stehende Calcium und andere ähnliche Metalle den Weg offen legt. Gleichwie bezüglich des Bleies keineswegs die Aehnlichkeit in quantitativer Beziehung, sondern ausschliesslich nur die qualitativen Charaktere dessen Eintritt an Stelle von Uranosum veranlasst und erleichtert haben, so müssten überhaupt bei unseren zaghaften Versuchen, die Ursachen der wechselnden Verbindungserscheinungen näher zu erkennen, der Einfluss darauf seitens der rein qualitativen Beziehungen immer ganz besonders berücksichtigt werden.

Auch für den Krystallographen, welcher die Bedingungen für den Eintritt substituirender Atome in eine krystallbildende Masse und ihren Einfluss auf die Form derselben zu erkennen sucht, ist Anlass gegeben, etwas mehr, als es gewöhnlich geschieht, die jetzt flüchtig berührten Verhältnisse zu berücksichtigen.

Ich habe noch Einiges hinzuzufügen bezüglich des schon anfangs erwähnten Aufsatzes von Prof. Brögger (Geol. Fören. Förh. VI S. 744), durch welchen diese ganze Darlegung veranlasst worden ist.

Ein glücklicher Zufall hat ein fast ganz reines Uranpecherz — von einer der zahlreichen Feldspathgruben in der Mossgegend — in die Hände eines Chemikers geführt. Eine bessere Probe auf die Richtigkeit der Ansicht über die Zusammensetzung der Uranate, zu welcher meine Untersuchung geführt hat, konnte in keiner Weise gemacht werden, als durch eben diese Untersuchung. Man könnte sogar den Umstand, dass der Zufall das reine Uranpecherz nicht in meine eigenen Hände geführt hat, als günstig bezeichnen.

Des besseren Vergleiches wegen erlaube ich mir, die

Folgerungen aus Lorenzen's Analyse in derselben Weise[1]), wie von mir im Obigen bei ähnlicher Gelegenheit geschah, zu ziehen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

---

[1]) Wie es in früherer Zeit geschah, so habe auch ich nach dem Sauerstoff gerechnet, und bedenke mich keinen Augenblick, meinen für die Mineralchemie interessirten jungen Landsleuten anzurathen, fortwährend dasselbe zu thun, ohne sich durch die vollkommen falsche Vorstellung irre leiten zu lassen, dass die neue Formulirung der Amphidverbindungen — nur ein veränderter Ausdruck für denselben Gedanken oder für die Aeusserungen desselben Naturgesetzes — die ältere Methode unbrauchbar mache, ohne jede Rücksicht darauf, dass die allgemeine Bedeutung des Sauerstoffs deshalb nicht geringer geworden ist oder werden wird, weil einige von den Führern der modernen Chemie sich bemüht haben, dieselbe zu verringern. — Rammelsberg rechnet, wie es überhaupt jetzt die Meisten thun, in der letzten Auflage seines Handbuchs nach Atomen. Die besonderen Vortheile davon kann ich nicht einsehen, wenn es sich um Sauerstoffverbindungen handelt. Durch dieselbe einfache Rechnung, welche die Sauerstoffrelationen ergiebt, findet man die entsprechenden Mengen der betreffenden Elemente. Um die Atomrelationen zu finden, muss man noch einmal rechnen. Wichtiger ist es jedoch, dass die nach Atomen berechneten Relationen weniger übersichtlich werden und leicht zu Missgriffen in den Deductionen verleiten. Die Atome haben verschiedenen Werth, z. B. 2 At. Y entsprechen 3 At. Ca etc., während es bei den Sauerstoffrelationen für die Aufstellung der Formel ganz gleichgültig ist, wie die Atome wirken, und die Ueberführung in die richtigen Atomwerthe so leicht geschieht, dass kaum eine eigentliche Rechnung erforderlich ist. — Lorenzen rechnet unmittelbar nach Oxyden, und das ist allerdings die glatteste Methode von allen. Die Rechnung ist wohl äusserst einfach und leicht ausführbar, fordert aber gewisse bestimmte Voraussetzungen, indem einmal nach einfachen Molekülzahlen gezählt werden soll, ein anderes Mal dagegen nicht, was jedenfalls leicht verwirrend wirken könnte. Bei dem Sauerstoffe kommt so etwas nicht in Frage. Augenscheinlich beruht die besondere Bedeutung dieses Elementes im vorliegenden Falle darauf, dass es, mit sämmtlichen Atomen des Complexes in Verbindung, zu gleicher Zeit als sicheres Maass dienen kann bezüglich der Rolle, welche ein jeder von ihnen in der Verbindung spielt.

Noch einige Worte über die modernen empirischen Mineralformeln. Ich kann nicht genug vor ihrer einseitigen Anwendung warnen. Man läuft Gefahr, zuletzt gänzlich das Gefühl und den Sinn für jede andere chemische Gesetzmässigkeit zu verlieren, als die ist, welche sich darin ausspricht, dass nämlich gewisse Atome 1 At. Wasserstoff, andere 2 At. u. s. w. entsprechen; man beachtet, mit einem Worte,

Uransäure	88,23	Sauerstoff	6,37	3,00	
Uranoxydul	50,42	„	5,93	2,79	3,10
Bleioxyd	9,72	„	0,66	0,31	
Kieselsäure	0,31	„	0,16	0,07	
Eisenoxydul	0,25	„	0,06	0,03	0,06
Kalkerde	0,21	„	0,06	0,03	
Wasser	0,70	„	0,60	0,28	
	99,84				

Es ist bemerkenswerth, dass auch hier das Monosilicat wenn auch in geringer Menge, auftritt. Das Sauerstoffverhältniss kommt demjenigen von $0,6:0,6 = 1:1$ sehr nahe. Beiläufig sei bemerkt, dass wir auch in den Niobaten und den Phosphaten demselben Silicate begegnen.

Es scheint am nächsten zu liegen, bei dem Uranate selbst das gefundene Verhältniss zu $3:2,7:0,3$ abzurunden. Die Zusammensetzung des Minerals würde demnach der folgenden Formel entsprechen:

$$54\,UO_2, 12\,PbO, 40\,UO_3 \text{ oder } 2\,U_{27}Pb_6(O_6U)_{20} + CaFeO_4Si + 10\,aq.$$

Jedoch ist es wohl gestattet, als Atomenrelation bei Uranosum, Blei und Uranicum statt $27:6:20$ das Verhält- $28:7:21$ anzuwenden.

---

nur den Atomwerth, allerdings die Ehre und der Stolz der neueren Chemie, wodurch aber keineswegs alles das überflüssig gemacht wird, was man vor unserer Zeit von den Gesetzen der Chemie gewusst hat. Die Buchstabenzeichen sind, wie algebraische Buchstaben, nichts als Zeichen für gewisse Quantitäten. Mit der Qualität der Atome hat der moderne Chemiker eigentlich gar nichts zu schaffen, mit dem Verhalten zwischen Säure und Basis, mit der Sättigungscapacität der Säuren u. s. f. eben so wenig. Dass etwas Unnatürliches z. B. in einer Alaunformel, wie $K_2Al_2S_{17}O_{55}$, liegen sollte, fällt ihm nicht auf. Die Rechnung stimmt gerade, nichts fehlt. — Kurz, mögen wir nicht glauben, dass wir allen jenen Belehrungen entwachsen sind, die wir von unseren Vorgängern erhalten haben, mit denen wir in Bezug auf die anorganische Chemie in manchen Theilen schwierig genug den Vergleich aushalten könnten. So waren sie z. B. in der Kunst der Mineralanalyse gewiss uns ebenbürtig, mögen wir auch mit immer neuen Legionen von verbesserten Arbeitsmethoden zu Felde ziehen. Im Allgemeinen möchte es mit vollem Recht heissen können: wir kennen viel mehr als sie, sie konnten aber mehr.

Wir erhalten somit einen viel einfacheren Ausdruck für die Constitution des Minerales, nämlich:

$$4UO_2,PbO,3UO_3 = UPbO_6U + U_3(O_6U)_2,$$

wonach, ohne Rücksicht auf das Silicat, folgende Zahlen berechnet werden:

		Berechnet.	Gefunden.
$3UO_3$	= 864	40,18	38,86
$4UO_2$	= 1064	49,46	51,25
PbO	= 223	10,36	9,89
	2151	100,00	100,00 [1]

Bei der früher (S. 218) mitgetheilten Uebersicht der gut untersuchten natürlichen Uranate wird also das hinsichtlich des Uranines selbst Angeführte in folgender Weise verändert oder richtiger erweitert werden:

Von dem eigentlichen Uranine kennen wir bis jetzt zwei vollständig analysirte und also ihrer Zusammensetzung nach genauer bekannte Formen:

1) Von Joachimsthal, analysirt von Ebelmen 1843. Amorph, sehr rein. Formel:

$$UPbO_6U + 2U_3(O_6U)_2.$$

2) Von Huggenäskilen in Raade bei Moss. Analysirt von Lorenzen 1883. Nahezu chemisch rein. Formel:

$$UPbO_6U + U_3(O_6U)_2.$$

Der Unterschied in der Zusammensetzung ist also sehr unwesentlich. Die Grundlage des Ganzen ist augenscheinlich in beiden Fällen dieselbe.

Diese vorstehende Arbeit war schon abgeschlossen, als mich Prof. Brögger brieflich darauf aufmerksam machte, dass die Analyse eines vollkommen reinen Uranines aus Nord-Amerika schon i. J. 1880 ausgeführt sei. Dass ich diese im Jahresberichte enthaltene Analyse übersehen

[1] Der Uranoxydulgehalt möchte in jedem Falle, wie es überhaupt leicht einzutreffen scheint, etwas zu hoch gefunden worden sein. Wenn der geringe Gehalt von 0,25 Grm. Eisenoxydul bei der Feststellung des Sauerstoffäquivalentes unberücksichtigt geblieben ist, so würden bei umgekehrtem Verfahren die gefundenen Werthe in folgender Weise modificirt werden: UO_3 = 39,36, UO_2 = 50,76 und PbO = 9,88.

habe, ist wohl damit zu entschuldigen, dass, weil in dem erwähnten Aufsatze von Brögger bei der Mittheilung von Lorenzens Analyse von der Uebereinstimmung der Analyse des Minerals mit einer früheren gar nicht die Rede war, ich annahm, der in dem skandinavischen Pegmatitgranite aufgefundene reine Uranin sei der zuerst aufgefundene.

Der Fundort des amerikanischen Uramines ist Branchville in Connecticut, derselbe Platz, welcher schon einige Jahre früher (1878) durch Brush's und Dana's Arbeiten als Fundstelle für verschiedene neue Manganphosphate u. s. w. bekannt geworden ist. Die Analyse, mitgetheilt im Jahresb. f. Ch. 1880 (publicirt 1882) nach Silliman's Am. Journ. 19,220, ist von W. J. Comstock ausgeführt worden. Es wird daraus die Formel $3RO_2 + 2RO_3$ hergeleitet, worin $(PbO)_2$ und $(FeO)_2$ theilweise das UO_2 vertreten sollen: in jedem Falle also eine weitere Bestätigung der auf anderem Wege für den Uranin von mir angenommenen Formel.

Des besseren Vergleiches wegen berechnen wir die Relationen in derselben Weise wie früher in ähnlichen Fällen. Wir erhalten:

UO_3	= 40,08	Sauerst.	6,680	3,00
UO_2	= 54,51	„	6,412	2,88
PbO	= 4,27	„	0,307	0,14
FeO	= 0,49	„	0,109	0,05
H_2O	= 0,88	„	0,782	0,35
	100,23			

Wie wir sehen, finden sich Uranoxydul und Bleioxyd in hinreichender Menge, um mit der Uransäure Orthouranat zu geben: Sauerstoffverhältniss = 3,02 : 3,00. Das Eisenoxydul ist eigentlich überflüssig. Die Annahme liegt nahe, dasselbe sei hier an Kieselsäure gebunden, deren gänzliche Abwesenheit nach meinen Erfahrungen bezüglich der Pegmatitmineralien kaum zu erwarten ist. Ob die Lösung des Minerales in Salpetersäure vor dem Zusatze von Schwefelsäure zur Trockne verdampft worden ist oder nicht, wird in dem Originalaufsatze nicht besonders angegeben. Wenn das nicht geschah, so wäre es wohl möglich, dass $^1/_5$ pCt. Kieselsäure in der löslichen Form des Monosilicates der

Aufmerksamkeit entging. Weil aber diese Annahme nicht gemacht werden darf, so müssen wir mit dem Verfasser das Eisenoxydul neben dem Bleioxyd als Vertreter von UO_2 rechnen. Das Sauerstoffverhältniss in RO, UO_2 und UO_3 wäre also = 0,19 : 2,88 : 3,00.

Wenn wir also auch hier in der Voraussetzung, dass das Uranoxydul etwas zu hoch gefunden ist, dieses Verhältniss am einfachsten zu 0,2 : 2,8 : 3,0 oder 1 : 14 : 15 annehmen, erhalten wir die Formel:

$7UO_2,PbO,5UO_3 = U_7Pb(O_6U)_5$ oder $UPbO_6U + 2U_3(O_6U)_2$,

wobei zu bemerken ist, dass das Blei als in geringer Menge durch Eisen vertreten angenommen wird, sowie auch etwas Wasser vorkommt, welches bei Annahme obiger Formel etwa $3^1/_2 H_2O$ ausmacht.

Zu dem S. 226 über den eigentlichen Uranin Gesagten wäre also zuzufügen, dass von der unter 1) angeführten bleiärmeren Abart schon zwei vollständige Analysen vorliegen, nämlich, neben der oben erwähnten von Ebelmen der sehr unreinen Pechblende von Joachimsthal, die Analyse von Comstock des chemisch reinen Minerales von Branchville in Connecticut.

Wenn mir anfangs die wahre Zusammensetzung des Uranines aus Comstock's Analyse bekannt gewesen wäre, so hätte ich gewiss Ebelmen nicht zu Rathe gezogen, und die Zusammensetzung des seit langer Zeit bekannten und als Erz gebrochenen eigentlichen Pecherzes selbst wäre vielleicht noch jahrelang unsicher geblieben. Das letzte Glied in der Beweisführung würde noch gefehlt haben.

Da nun in diesem Aufsatze alles zusammengestellt ist, was wir bis jetzt über die natürlichen Uranate mit voller Sicherheit wissen, so wäre es sehr wünschenswerth gewesen, dass das von F. Svenonius in Digelskär, nahe bei Oeregrund (in Schweden) aufgefundene Uranin, auch hätte berücksichtigt werden können. Weil aber noch keine vollständige Analyse dieses Uranines vorliegt, so ist seine Zusammensetzung noch nicht hinreichend bekannt.

Lund, März 1884.

Elektrolysen und Elektrosynthesen;

von

E. Drechsel.

Vor drei Jahren habe ich in einer Abhandlung: „über die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus“[1]) den Nachweis geführt, dass durch rasch hintereinander erfolgende Oxydation und Reduction (bewirkt durch Elektrolyse mit Wechselströmen) dem carbaminsauren Ammon in wässriger Lösung die Elemente des Wassers entzogen werden, wobei Harnstoff entsteht. Gleichzeitig beobachtete ich, dass unter diesen Umständen die Platinelektroden unter Bildung verschiedener Platinbasen stark angegriffen werden, von denen die eine, von Gerdes[2]) später in meinem Laboratorium genauer untersucht, sich durch ihre grosse Aehnlichkeit mit Baryt auszeichnet. Im Anschluss an diese Untersuchungen habe ich seitdem weitere Versuche angestellt, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

I. Elektrolysen mit Wechselströmen unter Anwendung von Elektroden aus verschiedenen Metallen.

Die von mir benutzten Ströme wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, von einer Siemens'schen Wechselstrommaschine (Modell W_3), gespeist durch eine Lichtmaschine (Modell D_5), geliefert; erstere machte in der Sekunde 7 bis 8 Umdrehungen, und da auf jede 8 Polwechsel kamen, so wurde in jeder Sekunde die Stromrichtung ca. 60 Mal gewechselt. Als Motor diente eine dreipferdige Gasmaschine.

1) Platin. Bei Anwendung grosser Platinelektroden (sechs grosse Bleche — 10 × 6 Cm. — zu je drei miteinander verbunden und in dieser Weise einander gegenüber gestellt: ⊞) wurde nur schwache Gasentwicklung beobachtet, welche nach einiger Zeit fast ganz aufhörte, gleichgültig ob

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 476.

[2]) Das. [2] 26, 257.

dieselben in verdünnter Schwefelsäure oder in concentrirter oder verdünnter Pottaschelösung standen. Wurden dagegen dicke Platindrähte in verdünnter Schwefelsäure benutzt, so fand an jedem Pole stürmische Entwicklung stark ozonhaltigen Knallgases statt. Richtet man den Zersetzungsapparat so ein, dass die Poldrähte von unten verschiebbar[1]) in denselben eintreten, und verkleinert man die wirksame Polfläche durch allmähliches Herausziehen derselben, so treten plötzlich prächtige Feuererscheinungen ein, welche jede Elektrode gleichsam mit einer feurigen Hülle umgeben. Lässt man den einen Poldraht lang, so treten die Explosionen nur an dem kurzen auf; schliesst man den Strom nur einen Augenblick, so bemerkt man auch an kurzen Elektroden nur Gasentwicklung, keine Lichterscheinung, welche letztere aber unfehlbar sich zeigt, wenn der Strom nur etwas länger dauert. Dieser Versuch ist nicht ganz leicht anzustellen; am besten gelingt derselbe, wenn man einen Leitungsdraht zerschneidet, das eine Ende mit einem an der Wand befestigten starken Metallstück gut verbindet und letzteres mit dem anderen Ende möglichst rasch streift, etwa wie beim Funkenschlagen den Stein mit dem Stahle. Bei sehr raschem Schlage wird man dann keinen Lichtblitz an den Elektroden sondern nur Gasentwicklung bemerken; wie rasch man aber schlagen muss, geht daraus hervor, dass man stets eine Feuererscheinung erhält, wenn man den Strom durch möglichst rasches und kurzes Aufstossen und Wegheben des beweglichen Drahtes schliesst und öffnet. Sind im letzteren Falle beide Electroden kurz, so zeigt sich trotzdem die Lichterscheinung meist nur an der einen. Bezüglich der Erklärung der beschriebenen Erscheinungen war ich lange Zeit im Unklaren, bis ich vor Kurzem fand, dass man dieselben auch mittelst gleichgerichteter Ströme hervorbringen kann, und zwar beliebig an dem einen oder anderen Pole. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Feuererscheinung nichts

[1]) Diese Anordnung ist deshalb vorzuziehen, weil, wenn die Drähte von oben in die Flüssigkeit eintauchen, die letztere mit grosser Gewalt nach allen Seiten umhergeschleudert wird.

anderes ist, als der gewöhnliche Oeffnungsfunke, der stets dann auftritt, wenn die (discontinuirlichen und immer wachsenden und wieder abnehmenden) Ströme so stark geworden sind, dass das entwickelte Gas momentan die leitende Flüssigkeit von dem kurzen Pole vollständig weghebt, und auf diese Weise die Oeffnung des Stromes unter Auftreten eines Funkens innerhalb der Flüssigkeit bewirkt, wobei natürlich das etwa vorhandene Knallgas entzündet wird.

Setzt man diese Versuche längere Zeit fort, so trübt sich allmählich die Flüssigkeit und bei ruhigem Stehen setzt sich im Laufe einiger Stunden oder Tage ein feines schwarzes Pulver in geringer Menge ab, unzweifelhaft Platinmohr, da die Elektroden deutlich angegriffen sind. In grosser Menge wird aber der Platinmohr erzeugt, wenn man mässig grosse Platinbleche (von ca. 6 Qcm. Oberfläche) in eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali eintaucht und nun die Wechselströme hindurchgehen lässt; hat man die Grösse der Platten gut getroffen, so wird die Flüssigkeit in wenigen Minuten unter starker Gasentwicklung fast so schwarz und undurchsichtig wie Tinte, und der gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag zeigt die Eigenschaften des Platinmohrs. Die Wirkung des Alkalis besteht höchst wahrscheinlich darin, dass ein Theil des Platins zunächst oxydirt und gelöst, dann aber sofort wieder reducirt und ausgeschieden wird.

2) Palladium. Versuche, unter Anwendung von Palladiumblechen als Elektroden und von carbaminsaurem Ammon als Elektrolyten Palladiumbasen zu erhalten, schlugen fehl, anscheinend wegen der allzugrossen Verwandtschaft dieses Metalls zum Wasserstoff; die Flüssigkeit enthielt selbst nach längerer Dauer des Versuchs kaum eine Spur Palladium gelöst. (Dieser Versuch wurde mit einer Batterie von 6—8 Grove'schen Elementen und einer selbstthätigen Wippe angestellt.)

3) Kupfer. Elektroden aus diesem Metalle zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie solche aus Platin; wendet man grosse Platten in verdünnter Sodalösung oder Schwefelsäure an, so wird höchstens zu Anfang eine Spur Gas

entwickelt, die Flüssigkeit färbt sich schwach bläulich und die Platten überziehen sich in der alkalischen Flüssigkeit mit einer theils braunen, undurchsichtigen, theils gelben, durchsichtigen Schicht von Kupferoxydul, welche mit verdünnter Salzsäure weiss wird und sich theilweise löst. In der verdünnten Schwefelsäure dagegen bildet sich auf den Platten ein feurig kupferrother Ueberzug, der unter der Flüssigkeit im Lichte dunkelt; wahrscheinlich besteht derselbe aus höchst fein vertheilten metallischem Kupfer. Elektrolysirt man kohlensaures Ammon auf diese Weise, so ist die Gasentwicklung etwas stärker, und die Flüssigkeit färbt sich stärker blau, als bei den beschriebenen Versuchen. Wendet man Kupferdrähte als Elektroden in verdünnter Schwefelsäure an, so tritt lebhafte Gasentwicklung und Geruch nach Ozon auf, und bei genügend kurzen Drähten entstehen heftige Explosionen mit grünem Lichte.

4) Blei. An Bleiplatten findet in verdünnter Sodalösung continuirliche schwache Gasentwicklung statt; das Metall wird stark angegriffen und erhält einen losen, bröcklichen, gelblich grauen Ueberzug, welcher aus kohlensaurem Bleioxyd mit Spuren von Metall besteht. In schwacher Natronlauge findet nur anfangs schwache Gasentwicklung statt, später nicht mehr, und das Metall bleibt blank; die Flüssigkeit hält etwas Blei gelöst.

Genügend kurze Bleidrähte geben in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Explosionen, wobei das Metall unter Bildung von viel schwefelsaurem Blei stark angegriffen wird.

5) Dünne Stäbchen aus Wood'schen Metall geben bei genügender Kürze in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Explosionen, und schmelzen nach kurzer Zeit über der Flüssigkeit ab, während der eingetauchte Theil keine Spuren von Schmelzung erkennen lässt, nur eine mattschwarze Oberfläche zeigt.

6) Elektroden aus reinem Goldblech entwickeln in kohlensaurem Ammon reichlich Gas und überziehen sich mit einem matten, dunkelbraunen Ueberzug, der durch leichten Druck Goldglanz annimmt; die Flüssigkeit hält eine Spur

Gold gelöst. (Dieser Versuch wurde mit einer Batterie von 6—8 Grove'schen Elementen und einer Wippe angestellt.)

Nachdem ich die beschriebenen Versuche zum grössten Theile bereits angestellt hatte, wurde ich von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht, dass De la Rive[1]) schon vor vierzig Jahren bei seinen Untersuchungen über die elektrolytische Wirkung der „magneto-elektrischen Ströme" (Wechselströme) zu ganz ähnlichen Resultaten gekommen ist. Er fand im Wesentlichen, dass an Elektroden mit kleiner Oberfläche Gas entwickelt wird, an solchen mit grosser Oberfläche aber nicht oder nur anfangs; die Oberfläche der Elektroden bedeckt sich dabei mit fein zertheiltem Metall (Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Pb). An beiden Elektroden entwickelt sich Knallgas und wenn man zwei Drähte von verschiedenen Metallen als Elektroden einander gegenüberstellt, so überzieht sich jede nur mit Theilchen des eigenen Metalls (eine Beobachtung, welche ich ebenfalls gemacht habe und welche zeigt, dass während der kurzen Zeit bis zur Ankunft des entgegengesetzten Stromes die Jonen sich nicht aus der Wirkungssphäre der Elektroden entfernen). Diese Beobachtungen De la Rive's scheinen aber einigermassen in Vergessenheit gerathen zu sein, und daher habe ich geglaubt, meine eigenen, welche dieselben bestätigen und erweitern, an dieser Stelle doch mittheilen zu sollen. Die Entwicklung ozonhaltigen Sauerstoffgases von Elektroden aus leicht oxydirbaren Metallen hat ausser De la Rive auch schon Planté[2]) beobachtet, welcher meint, dass das Metall (Blei) durch eine dünne Oxydschicht vor der Einwirkung geschützt werde; es wäre aber auch recht wohl möglich, dass in der Zeiteinheit an der Elektrodenoberfläche mehr Ozon, resp. Sauerstoff, entwickelt würde, als von der Oberflächenschicht des Metalls in derselben Zeit gebunden werden kann, sodass der Ueberschuss gasförmig entweichen müsste. Für diese Annahme spricht

[1]) Pogg. Ann. 141, 152; 145, 163 u. 407.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1866, S. 98.

namentlich die Thatsache, dass die Gasentwicklung nur an kleinen Oberflächen bedeutend ist.

II. Elektrosynthese von Phenolätherschwefelsäure.

In meiner oben citirten Abhandlung habe ich die Bildung des Harnstoffes aus carbaminsaurem Ammon durch Elektrolyse mit Wechselströmen durch folgende Gleichungen interpretirt:

I. $NH_2 . CO . O . NH_4 + O = NH_2 . CO . O . NH_2 + H_2O.$
II. $NH_2 . CO . O . NH_2 + H_2 = NH_2 . CO . NH_2 + H_2O.$

Die Wasserabspaltung wird also dadurch bewirkt, dass dem Carbamat durch Oxydation erst zwei Atome Wasserstoff und dem hypothetischen Körper $NH_2 . CO . O . NH_2$ dann durch Reduction ein Atom Sauerstoff entzogen wird (doch könnte auch erst durch Reduction eine Verbindung $NH_2 . CO . NH_4$ und aus dieser durch Oxydation Harnstoff entstehen). Da nun bekanntlich im thierischen Organismus mannigfache Synthesen stattfinden, bei denen wir eine Wasserabspaltung annehmen müssen, z. B. von Hippursäure aus Benzoësäure und Glykokoll, von Phenolätherschwefelsäure aus Phenol und Schwefelsäure, so lag die Frage nahe, ob solche Synthesen nicht auch, wie die des Harnstoffs, durch schnell aufeinander folgende Oxydation und Reduction erzielt werden könnten. Für die letztere würden dann folgende Gleichungen gelten:

I. $C_6H_5 . OH + HO . SO_2 . OH + O = C_6H_5 . O . O . SO_2 . OH + H_2O.$
II. $C_6H_5 . O . O . SO_2 . OH + H_2 = C_6H_5 . O . SO_2 . OH + H_2O.$

Wie man leicht sieht, liegen indessen hier die Verhältnisse etwas anders, als bei dem carbaminsauren Ammon; letzteres ist ein einziges Molekül, dem die Elemente von 1 Mol. Wasser entzogen werden sollen; für die Bildung der Phenolätherschwefelsäure dagegen ist die Vereinigung zweier Moleküle zu einem erforderlich, welche man sich am einfachsten als nach Gleichung I erfolgend vorstellen kann.

Die Versuche habe ich, der grossen Zersetzlichkeit der freien Aetherschwefelsäure wegen, stets in alkalischer Lösung, oder genauer in Gegenwart eines Bicarbonates und unter

beständigem Durchleiten von Kohlensäure angestellt. Wendet man neutrales kohlensaures Natron an, so färbt sich die Lösung binnen ganz kurzer Zeit schwarzbraun, ein Uebelstand, der in einer Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia sich bedeutend weniger geltend macht. Da eine Anzahl Versuche ergeben hatten, dass die Ausbeute an Aetherschwefelsäure nur sehr klein war, habe ich während der vergangenen Herbstferien allmälig eine grössere Menge Phenol in folgender Art verarbeitet. Eine gesättigte Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia (dargestellt durch Einrühren von Magnesia usta in Wasser und Einleiten von Kohlensäure bis fast alles gelöst war) wurde mit dem gleichen Volumen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia von der Stärke, wie sie als Reagens benutzt wird, gemischt und das Ganze mit käuflicher reiner Carbolsäure gesättigt. Etwa 400 Ccm. dieser Mischung wurden dann etwa 30 Stunden lang unter Abkühlung mit Wechselströmen elektrolysirt; als Elektroden dienten sechs grosse Platinbleche, welche zu je drei an einem kleinen Platinbarren befestigt waren und so ineinander geschoben wurden, dass die Platten des einen Pols mit denen des andern abwechselten. Um die Platten in ihrer Lage unverrückt festzuhalten, waren die Barren mittelst starker Klemmschrauben an eine dicke Platte von Hartgummi festgeschraubt und die Platten selbst noch durch 1—1,5 Mm. dicke Stäbchen aus Hartgummi von einander getrennt und vor gegenseitiger Berührung geschützt; die dicke Platte wurde dann auf das Becherglas aufgesetzt und durch einen Gummiring befestigt; ein Loch in derselben diente zum Einführen des Kohlensäure zuführenden Glasrohres und zum Entweichen der Gase. Nach Ablauf der angegebenen Zeit (aller 3—4 Tage) wurde die Flüssigkeit in eine Sammelflasche gegossen und durch frische ersetzt. Schliesslich standen mir etwa 10—12 Lit. elektrolysirte Flüssigkeit zur Verfügung.

Die Produkte, welche bei der angegebenen Behandlung aus dem Phenol entstehen, sind sehr mannigfaltig; ein grosser Theil besteht aus braunen, amorphen Substanzen, die nur schwer zu entfernen sind und die Abscheidung krystallinischer

Verbindungen um so mehr erschweren, als diese letzteren meist nur in kleinen Mengen vorhanden sind. Daher kommt es auch, dass ich noch nicht alle derselben habe erkennen können; da ich aber gegenwärtig nicht in der Lage bin, den Versuch in grösserem Maassstabe zu wiederholen, während ich doch andererseits das zunächst erstrebte Ziel erreicht habe, so will ich die Veröffentlichung der bisher gewonnenen Resultate nicht länger verschieben.

Zunächst muss ich hervorheben, dass bei diesen Versuchen die Platinelektroden sehr stark angegriffen werden; sie bedecken sich allmälig mit dicken, gelben bis braunen, etwas glänzenden Krusten, welche theilweise durchscheinend sind und Platin nebst Magnesia enthalten. Das Platin ist darin zum grössten Theil in organischer Verbindung enthalten, zum kleinen Theil aber anscheinend auch als Platinmohr, da die trockene, mit Salzsäure ausgezogene Substanz mit Alkohol befeuchtet deutlichen Aldehydgeruch entwickelt. Da die Substanz aber durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so konnte dieselbe noch nicht rein erhalten werden, trotz zahlreicher, zu diesem Zwecke angestellter Versuche. Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass überhaupt das Platin bei Elektrolysen mit Wechselströmen in alkalischen Flüssigkeiten stark angegriffen wird; bei der Darstellung von Harnstoff in grösserem Maassstabe nach dieser Methode habe ich gegen 200 Gr. Platodiammoniumsalze erhalten, während Palladiumelektroden nur spurenweise angegriffen werden.

Die erhaltene braune Lösung besitzt einen schwachen, chinonähnlichen Geruch; sie wurde zunächst durch Destillation von dem noch unangegriffenen Phenol befreit und sodann mit Aether völlig ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abdestillirt, der beim Erkalten krystallisirende Rückstand in nicht zu wenig Wasser gelöst, die Lösung durch Filtriren von einer schwarzbraunen Schmiere getrennt und mit Bleizucker gefällt.

Diese schwarzbraune Masse löste sich leicht in Alkohol; durch Wasser entstand in der Lösung eine emulsionsartige Trübung, die sich auch nach einigen Wochen nicht

abgesetzt hatte. Erst auf Zusatz von etwas Salzsäure klärte sich die Flüssigkeit allmälig und der Niederschlag setzte sich am Boden als eine harte dünne Schicht ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Wasser abgespült, in wenig heissem Alkohol gelöst, die beim Erkalten entstandene braune schmierige Krystallmasse zwischen Papier möglichst abgepresst, mit sehr wenig kaltem Aether gewaschen und dann im Kohlensäurestrome in einer Röhre sublimirt; das Sublimat wurde dann zwischen zwei Uhrgläsern umsublimirt. So gereinigt bildete der Körper schneeweisse, glänzende Blättchen, die in kochendem Wasser etwas, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich waren; Schmelzp. 270—272°. Durch wässrige Chlorkalklösung werden die Blättchen schön violett gefärbt, durch NO_2 haltige concentrirte Schwefelsäure schön blau (durch mehr NO_2 rothbraun). Hiernach könnte der Körper nur γ-Diphenol sein, eine Vermuthung, die durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1366 Grm. im Platinschiffchen durch vorgelegtes Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome, verbrannt lieferten: 0,0670 Grm. H_2O und 0,3865 Grm. CO_2, also 5,45 % H und 77,17 % C, während die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ verlangt: 5,38 % H und 77,42 % C.

Der oben erwähnte Bleizuckerniederschlag löste sich bis auf wenige braune Flocken in Essigsäure; das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft, der rückständige braune Syrup in wenig absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit ca. 4 Vol. Chloroform versetzt. Dabei schied sich ein schwarzer, schmieriger Niederschlag ab; das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen hellbraunen Syrup, der allmälig theilweise krystallisirte. Derselbe wurde mit Toluol ausgekocht, die Lösung abgegossen und stehen gelassen, wobei sich Oeltröpfchen abschieden, die an Wasser einen Körper abgaben, der sich mit salpetrigsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure prachtvoll kirschroth und dann auf Zusatz von Soda schön grasgrün färbt. Die Toluollösung hinterliess beim Verdampfen schöne Krystalle, die durch Pressen zwischen Papier von etwas anhaftendem Oel möglichst befreit wurden. Zur völligen Reinigung wurden sie wieder in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der

Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand mit kohlensaurem Baryt und Wasser versetzt, zur Trockne gebracht und in einem Reagensrohr sublimirt; das Sublimat wurde im Exsiccator von etwas Feuchtigkeit befreit und zwischen Uhrgläsern nochmals sublimirt. Dieses letzte Sublimat war schneeweiss, theilweise in prächtigen breiten Blättern krystallisirt; Schmelzp. 102,5—103° (uncorr.); die wässrige verdünnte Lösung gab mit Eisenchlorid eine prächtige grasgrüne Färbung, später einen schwärzlichen Niederschlag, der durch eine Spur Soda zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst wurde, die sich mit mehr Soda purpurroth färbte. Hiernach bestanden die Krystalle aus Brenzcatechin.

Das Filtrat von dem Bleizuckerniederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, durch Eindampfen von der Essigsäure befreit, bis sich auf dem feuchten Rückstande durch beginnende Sublimation Krystallnadeln bildeten; dann wurde in warmem Wasser gelöst, von einem braunen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat eingedampft und der krystallinische braune Rückstand mit kaltem Aether ausgezogen; die abfiltrirte schön rothe ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten schöne grosse, prismatische Krystalle, welche in einer rothen Schmiere eingebettet waren. Dieselben wurden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft, der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt, und dann nochmals aus Benzol. So wurde die Substanz in schönen dünnen, farblosen Prismen krystallisirt erhalten, welche sich aber beim Liegen über concentrirter Schwefelsäure allmählich schwach bräunlich färbten. Die wässrige Lösung derselben reducirte Silberlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Silber und grünem Chinhydron; alkalische Kupferlösung wurde davon ebenfalls reducirt, und mit Eisenchlorid entstand sofort ein prachtvoll krystallisirter, goldgrün glänzender Niederschlag von Chinhydron unter gleichzeitigem Auftreten des charakteristischen Geruches nach Chinon. Schmelzpunkt 168—169°. Die Substanz sublimirt in schönen dünnen Pris-

men, und zwar schon beim Eintrocknen auf dem Wasserbade. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel des Hydrochinons berechneten übereinstimmen:

0,2178 Grm. im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome, verbrannt lieferten: 0,1090 Grm. H_2O und 0,5233 Grm. CO_2, entsprechend: 5,56 % H und 65,53 % C, während die Formel $C_6H_6O_2$ verlangt: 5,45 % H und 65,45 % C.

Der oben erwähnte Bleiessigniederschlag dunkelte etwas an der Luft; er wurde in Wasser aufgerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft, wobei ein schwarzbrauner Syrup zurückblieb, in welchem sich einige farblose Kryställchen bildeten. Phloroglucin oder eine andere krystallisirte Verbindung im reinen Zustande daraus abzuscheiden, gelang trotz vieler Versuche nicht; es wurde daraus nur ein in Wasser schwer lösliches Oel erhalten, dessen Lösung, mit Ammoniak versetzt, sich an der Luft schnell braunroth bis dunkelbraun färbt, und mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit mehr einen rothen Niederschlag giebt. Derselbe löst sich in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben als rothes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück.

Die mit Aether von Brenzcatechin und Hydrochinon befreite wässrige Lösung war immer noch schwarzbraun gefärbt; um sie zu entfärben, wurde sie unter starkem Umrühren in der Kälte vorsichtig mit Kupfervitriollösung versetzt, bis sie neutral reagirte und ein schwach grünliches Filtrat lieferte. Dieses wurde sodann mit etwas kohlensaurem Kali versetzt, in einer Porcellanschale beinahe zum Sieden erhitzt, völlig mit kohlensaurem Kali ausgefällt und gekocht, bis der Niederschlag krystallinisch und pulverig geworden war. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgelaugt, Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Der erhaltene Brei wurde wieder abgesaugt, die Krystalle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, Filtrat und Waschwasser wieder eingedampft, kalt mit Kohlensäure gesättigt (um saures kohlensaures Kali zu bilden) und mit 1 Vol. Alkohol gefällt. Die

Lösung wurde durch ein Filter gegossen (Niederschlag C s. u.), auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und im Schüttelscheidetrichter völlig mit Aether ausgeschüttelt, der nur eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz aufnahm, die leider verloren ging (Hydrochinon?). Die mit Aether erschöpfte Lösung wurde abermals mit Kohlensäure gesättigt und mit 1 Vol. absoluten Alkohols versetzt; sie trennte sich in eine untere dunkelbraune (A) und eine obere hellbraunrothe (B) Schicht, die annähernd getrennt weiter verarbeitet wurden.

A wurde vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und kochend mit etwas überschüssigem Chlorbarium gefällt, wobei ein purpurbrauner Niederschlag entstand. Das Filtrat wurde hierauf in einer Retorte längere Zeit gekocht, bis etwa 25 Ccm. übergegangen waren; das Destillat reagirte neutral und gab weder mit Millon's Reagens noch mit Bromdampf eine Reaction. Nun wurde verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction in die Retorte gegeben und wieder destillirt: das Destillat reagirte nun schwach sauer, war etwas trübe, hatte einen schwachen eigenthümlichen, an Fettsäuren erinnernden Geruch, gab mit Millon's Reagens eine rothe Färbung und mit Bromdampf eine weissliche Trübung, die allmählich krystallinisch wurde. Da nach Nasse[1]) nur die einfach hydroxylirten Benzolderivate sich mit Millon's Reagens roth färben, so ist hierdurch die Gegenwart von Phenol in dem Destillate von der angesäuerten Flüssigkeit nachgewiesen. In der Retorte bildete sich während der Destillation ein dunkler flockiger, z. Th. schwerer krystallinischer Niederschlag, dessen Menge sich allmählich vermehrte; derselbe wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit kochendem Wasser barytfrei gewaschen, hierauf mit Alkohol von einer braunen Substanz befreit, dann getrocknet und in einem Platintiegel über einer Spiritusflamme (um eine Verunreinigung mit Schwefelsäure durch den Schwefelgehalt des Gases zu vermeiden) geglüht, wobei kaum eine Verbrennung wahrzunehmen war. Er stellte ein weisses Pulver dar und

[1]) Maly, Jahresber. 9, 2.

wog 0,055 Grm.; mit reinem kohlensaurem Kalinatron über der Berzeliuslampe geschmolzen, löste er sich völlig ohne Gasentwicklung auf, und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen gab eine Lösung, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure stark durch Chlorbarium gefällt wurde, und einen weissen Rückstand, der sich nach dem Auswaschen vollständig unter Brausen in Salzsäure löste und durch Schwefelsäure stark gefällt wurde. Diese Thatsachen beweisen mit vollkommener Schärfe, dass die ursprüngliche, barythaltige Lösung ein Salz enthielt, welches mit Salzsäure gekocht Schwefelsäure und Phenol lieferte, mithin ein phenolätherschwefelsaures war.

In derselben Weise gelang der Nachweis von Aetherschwefelsäure in der oberen hellbraunen Schichte B. Dieselbe wurde möglichst zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol nochmals ausgekocht und dieser verdampft, wobei ein theilweise krystallinischer Syrup, der an der Luft zerfloss, zurückblieb. Er wurde in Alkohol gelöst, filtrirt, eingedampft, wieder in Wasser gelöst, kochend mit überschüssigem Chlorbarium gefällt, filtrirt und ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt; das Destillat war neutral, gab weder mit Millon's Reagens noch mit Bromdampf eine Reaction. Mit Salzsäure stark angesäuert und wieder destillirt, gab die Flüssigkeit ein stark nach Buttersäure riechendes Destillat, wovon leider durch einen Unfall ein grosser Theil verloren ging; es wurde mit saurem kohlensaurem Kali versetzt und destillirt, wobei die Buttersäure etc. im Rückstande blieb und ein neutral reagirendes Destillat erhalten wurde, welches mit Millon's Reagens schöne Rothfärbung, mit Bromdampf einen krystallinischen Niederschlag gab. Derselbe wurde, da er unter dem Mikroskope nicht die bekannten langen Nadeln des Tribromphenols zeigte, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach und nach auf einem Uhrglas, in welchem sich etwas verdünnte Natronlauge befand, verdunsten gelassen, und die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene weisse Niederschlag löste sich beim Kochen nicht völlig, schmolz auch nicht, aber beim Erkalten schossen die langen Nadeln des Tri-

bromphenols an. Das Ganze wurde hierauf destillirt, wobei das Tribromphenol in den ersten Tropfen mit überging; es wurde mit etwas Aether aufgenommen, krystallisirte nun (wie ein directer Vergleich lehrte) genau wie Tribromphenol, doch wurde der Schmelzpunkt bei 75—80° gefunden. Demnach enthielt das ursprüngliche Destillat ausser Phenol noch eine andere, ebenfalls durch Brom fällbare Substanz, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte; auch war die Quantität des reineren Tribromphenols durch die Reinigungsversuche allmählich so zusammengeschmolzen, dass sie knapp zur Schmelzpunktbestimmung hinreichte. In der Retorte hatte sich beim Destilliren der sauren Flüssigkeit wieder ein brauner, z. Th. schön mikroskopisch krystallinischer Niederschlag gebildet, in welchem die Anwesenheit von schwefelsaurem Baryt auf die oben angegebene Art und Weise nachgewiesen wurde.

Auch in dem oben erwähnten ersten Alkoholniederschlage C gelang der Nachweis von Phenolätherschwefelsäure. Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung heiss mit Chlorbarium gefällt, und die barythaltige Lösung zunächst mit Essigsäure angesäuert, etwas essigsaurer Baryt zugesetzt und in einer Retorte ca. drei Stunden lang gelinde gekocht. Unter diesen Umständen wird nach Baumann Phenolätherschwefelsäure nicht zersetzt; die Flüssigkeit blieb auch in der Hitze klar, setzte aber beim Erkalten einen dunkelbraunen Niederschlag ab, der aus oxalsaurem Baryt mit einer Spur Sulfat und etwas braunem Farbstoff bestand. Das gleichzeitig erhaltene Destillat gab mit Millon's Reagens keine Färbung, mit Bromdampf eine schwache Trübung. Die essigsaure filtrirte Lösung wurde mit Salzsäure stark angesäuert und abermals gekocht: nun entstand ein flockiger, unter dem Mikroskop schöne, dicke Täfelchen zeigender Niederschlag, der aus schwefelsaurem Baryt und Farbstoff bestand, und das Destillat gab mit Bromdampf einen krystallinischen Niederschlag, mit Millon's Reagens eine schöne rothe Färbung.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Reactionen ist also mit aller Schärfe die Gegenwart von aromatischen

gepaarten Schwefelsäuren, speciell der Phenolätherschwefelsäure: $C_6H_5O.SO_2.OH$, in der electrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen und damit auch die Bildung dieser Säure unter der Einwirkung von Wechselströmen, bez. auf einander folgender Oxydation und Reduction auf ein Gemenge von Phenol und schwefelsaure Magnesia. Besondere Versuche mit schwefelsaurem Natron und Natriumbicarbonat haben ferner ergeben, dass auch unter diesen Umständen gepaarte Schwefelsäuren entstehen.

Die bisher aufgeführten Verbindungen sind aber nicht die einzigen, welche unter der Einwirkung der Wechselströme entstehen; die Flüssigkeiten, aus denen durch Kochen mit Salzsäure schwefelsaurer Baryt gewonnen worden, enthalten vielmehr noch andere Säuren, von denen wenigstens einige mit Sicherheit erkannt werden konnten. Zunächst mögen die flüchtigen Säuren erwähnt werden, welche bei der Destillation mit Salzsäure mit dem Phenol zusammen übergingen und durch abermalige Destillation unter Zusatz von saurem kohlensaurem Kali von diesem getrennt wurden. Der alkalische Rückstand (von B, welches die Hauptmengen dieser Säuren enthielt) wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt; anfangs gingen einige Oeltröpfchen mit über, das Destillat roch nach Buttersäure und wurde schliesslich etwas trübe. Dasselbe wurde mit Barytwasser übersättigt, Kohlensäure eingeleitet, gekocht, filtrirt und eingedampft, wobei ein öliger, fast ganz amorph erstarrender Rückstand blieb. In Wasser gelöst gab derselbe mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der beim Kochen sofort schwarz wurde, was auf die Gegenwart von Ameisensäure deutet; ein Theil aber war auch in der Hitze ziemlich beständig und in Wasser etwas löslich, sodass er nicht damit ausgewaschen werden konnte. Die silber- und barythaltige Flüssigkeit wurde mit Chlornatrium und schwefelsaurem Natron ausgefällt, filtrirt und eingedampft, aus dem Rückstande mit Alkohol die organischen Salze ausgezogen und nach dem Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit Kalkmilch neutralisirt, mit Kohlensäure behandelt, gekocht, filtrirt und eingedampft. Dabei schied sich ein

Kalksalz in fettigen krystallinischen Massen ab, doch konnte in der Kälte keine Lösung davon erhalten werden, welche sich einfach beim Erhitzen getrübt hätte; daher wurde die gesammte Menge in einer engen Röhre mit concentrirter Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Chlorcalcium gesättigt, wobei sich die Säure als ein gelbliches Oel auf der Oberfläche abschied. Dasselbe roch täuschend nach Buttersäure; da aber die Menge desselben für eine weitere Reinigung für die Analyse zu gering war, wurde etwas davon mittelst einer capillaren Pipette in ein enges Röhrchen (ca. 1,5 Mm. im Lichten) gebracht, die Höhe der Schichte an einer Millimeterscala gemessen und allmählich kleine Mengen Wasser zugesetzt, worauf jedesmal mit einem Glasfaden gut umgerührt wurde. Dabei stellte sich heraus, dass 1 Vol. Säure ca. 30 Vol. Wasser zur Lösung gebrauchte, doch waren noch einige winzige Tröpfchen ungelöst geblieben. Nun aber löst sich normale Buttersäure in jeder Menge Wasser, Isobuttersäure braucht ca. 4,5 Vol. Wasser zur Lösung, normale Valeriansäure aber 27 Vol.[1]); hieraus und aus dem Umstande, dass die Säure wie Buttersäure roch, kann man mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die fragliche Säure der Hauptsache nach normale Valeriansäure war, vielleicht gemengt mit etwas normaler Buttersäure. Die oben erwähnte Trübung des Destillates löst sich in Aether leicht auf und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als leicht krystallisirendes Oel, welches dann auf dem Wasserbade erwärmt leicht wieder schmilzt; es wurde nur eine Spur davon erhalten (vielleicht Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ aus γ-Diphenol?).

Schüttelt man die sauren Destillationsrückstände nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts mit Aether aus, so nimmt dieser krystallisirende und auch syrupöse Säuren daraus auf. Aus A wurden hauptsächlich krystallisirbare Säuren gewonnen, denen zunächst noch eine geringe Menge einer Fehling'sche Lösung reducirende Substanz anhing (ein Dihydroxylbenzol? welches vermuthlich zunächst als gepaarte Schwefelsäure vorhanden gewesen war). Die wässrige,

[1]) Beilstein, Handbuch, S. 197, 198 u. 199.

verdünnte Lösung wurde kochend mit Bleizucker gefällt, wobei ein krystallinischer Niederschlag entstand, der gewaschen, in möglichst wenig heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit Wasser versetzt wurde; dabei entstand ein weisser Niederschlag, in welchem Oxalsäure nachgewiesen wurde. Das Filtrat davon wurde heiss mit verdünntem Ammoniak fast neutralisirt, wodurch ein zunächst flockiger, bald in schöne sechsseitige Prismen übergehender Niederschlag ausfiel, der gewaschen, in viel Wasser und etwas Salzsäure heiss gelöst und mit Schwefelwasserstoff entbleit wurde. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen eine krystallinische Masse, welche zwischen Papier abgepresst, zuerst aus Aether, dann aus Wasser umkrystallisirt wurde, dann in's Ammoniaksalz verwandelt und warm mit Bleizucker gefällt wurde. Der krystallinische Niederschlag wurde gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,1526 Grm. im Porzellanschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd im Luft-, zuletzt Sauerstoffstrome verbrannt lieferten: 0,1074 Grm. PbO, 0,01555 Grm. H_2O und 0,0663 Grm. CO_2, entsprechend 65,33 % Pb, 1,13 % H und 11,85 % C. Malonsaures Bleioxyd verlangt: 66,99 % Pb, 0,65 % H, 11,65 % C.

Das bei der Analyse erhaltene Bleioxyd hinterliess beim Auflösen in Essigsäure noch einige Flitterchen von metallischem Blei, der Gehalt des analysirten Salzes an letzterem ist also eher zu niedrig gefunden. S. übrigens weiter unten.

Das Filtrat vom ersten Bleiniederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft; der krystallinische Rückstand wurde mit Aether extrahirt, wobei eine braune Schmiere zurückblieb, die ätherische Lösung verdunsten gelassen, die Krystalle abgepresst, zerrieben, mit wenig Aether farblos gewaschen und getrocknet. Diese Säure krystallisirt ganz in den Formen der Bernsteinsäure, schmilzt bei 178° (uncorr.; nicht ganz scharf, die Enden der festen Masse im Röhrchen schmelzen schon früher, doch zeigt auch gewöhnliche Bernsteinsäure ein ähnliches Verhalten), und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig in stark zum Husten reizenden Dämpfen. Die Lösung des Ammonsalzes wird beim Abdampfen sauer, der Rückstand krystalli-

sirt beim Erkalten genau wie bernsteinsaures Ammon und die concentrirte Lösung desselben giebt mit Chlorbarium nach einiger Zeit einen prachtvoll krystallinischen Niederschlag, der genau die Formen des bernsteinsauren Baryts unter dem Mikroskop erkennen lässt. Zwei Barytbestimmungen ergaben:

I. 0,1995 Grm. Salz, im Platintiegel auf 110° erhitzt, verloren 0,0006 Grm.; beim Glühen mit nachfolgender Behandlung mit kohlensaurem Ammon und abermaligem Glühen hinterliessen sie 0,1537 Grm. $BaCO_3$ = 0,10688 Grm. Ba = 53,74 % Ba.

II. 0,3639 Grm. wurden, da nach Döpping und Fehling der bernsteinsaure Baryt etwas Wasser bei 200° zurückhält, bei 200°—210° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, und wogen dann 0,3611 Grm., welche, wie angegeben behandelt, 0,2807 Grm. $BaCO_3$ lieferten = 0,195208 Grm. Ba = 54,06 % Ba. Bernsteinsaurer Baryt enthält 54,15 % Ba.

Die wässrige Lösung der freien Säure giebt ferner mit wenig Bleizucker einen weissen, sich beim Umrühren wieder lösenden Niederschlag, der aber bald wieder auskrystallisirt und sich in einem Ueberschusse von Bleizucker beim Erwärmen leicht löst. Analysen wie Eigenschaften der Säure und ihrer Salze beweisen demnach unzweideutig, dass dieselbe Bernsteinsäure ist.

Der von B stammende, mit Alkohol ausgekochte Rückstand wurde nochmals in Wasser gelöst und mit ca. 2 Vol. absoluten Alkohols gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und heiss mit Chlorbarium gefällt; beim Erkalten krystallisirten noch kleine gerade Prismen aus. Aus dem Filtrate schieden sich beim Eindampfen krystallinische Barytsalze aus, welche mit wenig Wasser abgespült, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und mit Aether behandelt wurden. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine schön krystallisirende Säure, die mit Ammoniak verdampft wurde; das Ammonsalz in Wasser gelöst und mit Chlorbarium verdampft schied ein unlösliches Barytsalz aus, welches unter dem Mikroskop dem bernsteinsauren Baryt sehr ähnlich aussah, und ferner ein anderes, in heissem Wasser lösliches, in schönen geraden oder gewundenen Nadeln krystallisirendes. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren

aus wenig heissem Wasser möglichst gereinigt, abgepresst und in einem gewogenen Platintiegel im Exsiccator getrocknet. In seinem Aeussern, seiner Krystallform und seiner Löslichkeit glich es ganz dem malonsauren Baryt, von welchem ich mir eine Probe zum Vergleiche darstellte; seine Menge betrug nur 0,0207 Grm., welche aber trotzdem zu einer Barytbestimmung verwandt wurde. Das Gewicht des Salzes nahm bei $2^1/_2$tägigem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr ab, bei sechsstündigem Erhitzen auf 132° aber um 0,0005 Grm., bei abermaligem sechsstündigen Erhitzen auf 132° nicht mehr. Nun wurde das Salz im Tiegel in etwas salzsaurem Wasser gelöst, heiss mit ein paar Tropfen Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag durch Decantiren gewaschen, die Waschflüssigkeit durch ein mit Salzsäure und Flusssäure ausgezogenes Filter filtrirt, Niederschlag und Filter getrocknet, geglüht und gewogen. Erhalten wurden: 0,01776 Grm. $BaSO_4$ = 0,0104425 Ba = 50,44 pCt. Ba (auf das Anfangsgewicht bezogen), während malonsaurer Baryt: $C_3H_2BaO_4 + H_2O$ verlangt: 53,30 pCt. Ba. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung wurde das Silbersalz gefällt, gewaschen, mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat eingedampft, wobei die Säure krystallinisch zurückblieb. Aehnlich der Malonsäure und abweichend von der Bernsteinsäure löste sich dieselbe leicht in Aether; mit etwas Harnstoff und ein paar Tropfen Phosphoroxychlorid gekocht lieferte sie eine gelbe Masse, welche sich leicht in Salpetersäure löste. Diese Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, eingedampft und mit Ammoniak übersättigt; nach dem Eintrocknen zeigten die Ränder eine schwach röthliche Färbung, ähnlich derjenigen, welche mit Malonsäure nach demselben Verfahren erhalten wird (Grimaux). Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass man diese Reaction wohl mit Malonsäure, nicht aber mit Bernsteinsäure erhält. Nach alledem scheint mir die Annahme, dass das beschriebene Barytsalz malonsaurer Baryt gewesen, wenn auch nicht vollkommen sicher bewiesen, so doch zum Mindesten sehr wahrscheinlich zu sein, und dies um so mehr, als auch bei der Verarbeitung von *A*

ein Bleisalz erhalten wurde, welches seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach für malonsaures Bleioxyd gehalten werden muss. Die bei der Analyse desselben erhaltenen Zahlen stimmen zwar, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, nicht genügend genau mit den berechneten überein, allein es lässt sich aus denselben keine andere einfache Formel berechnen, als die des malonsauren Bleioxydes.

Ausser den angeführten Säuren sind noch andere, z. Th. syrupförmige, in kleiner Menge vorhanden, welche aber nicht isolirt werden konnten; vielleicht sind ausser Butter-, resp. Isovaleriansäure und Ameisensäure auch noch Essigsäure und Propionsäure anwesend, worauf der Umstand hindeutet, dass das Gemenge der Barytsalze zu einem spröden, unkrystallisirbaren Gummi eintrocknete. Benzoësäure oder eine Oxybenzoësäure konnte nicht aufgefunden werden. Das wiedergewonnene Phenol ist übrigens auch nicht rein, sondern enthält ätherartige Verbindungen in kleiner Menge; es löst sich nicht mehr völlig klar in Alkalien auf und besitzt auch einen an Valeral erinnernden Geruch. Vielleicht ist es nicht überflüssig, hier die Bemerkung einzuschalten, dass eine nachmalige Untersuchung von 500 Grm. Carbolsäure von der benutzten Qualität ergab, dass dieselbe zwar Spuren einer flüchtigen Säure (welche konnte der geringen Menge wegen nicht mit Sicherheit ermittelt werden) und mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger krystallinischer Substanzen enthielt, aber weder γ-Diphenol, noch Hydrochinon, noch sonst eine der in dieser Abhandlung aufgeführten Verbindungen.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung zusammen, so finden wir, dass unter dem Einflusse von abwechselnder Oxydation und Reduction, bewirkt durch Elektrolyse mit Wechselströmen, sowohl synthetische, als auch analytische Processe sich abspielen. Erstere führen zu der Bildung von γ-Diphenol- und gepaarten Schwefelsäuren, insbesondere Phenolätherschwefelsäure, letztere dagegen zur Entstehung einer ganzen Reihe verschiedener Säuren. Die Bildung des γ-Diphenols lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_6H_5.OH + O = HO.C_6H_4.C_6H_4.OH + H_2O,$$

d. h. wenn ein Atom Sauerstoff in statu nascendi mit 2 Mol. Phenol zusammentrifft, so entzieht es jedem derselben je 1 At. Wasserstoff, und die beiden gleichartigen Reste $C_6H_4.OH$ vereinigen sich zu dem Diphenol; trifft das Sauerstoffatom aber nur 1 Mol. Phenol, so oxydirt es dieses direct zu Hydrochinon, bez. Brenzcatechin:

$$C_6H_5.OH + O = C_6H_4.(OH)_2.$$

Die Phenolätherschwefelsäure entsteht dagegen durch Oxydation mit nachfolgender Reduction:

I. $C_6H_5.OH + HO.SO_2.OH + O = C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2O.$

II. $C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2 = C_6H_5.O.SO_2.OH + H_2O.$

Das Zwischenglied $C_6H_5.O.O.SO_2.OH$ ist übrigens isomer mit Hydrochinon-(Brenzcatechin-)monätherschwefelsäure: $HO.C_6H_4.O.SO_2.OH$, und könnte sich vielleicht theilweise in diese umwandeln; letztere könnte auch durch einfache Oxydation nach Art des Diphenols aus den Componenten gebildet werden.

Die nicht schwefelsäurehaltigen Produkte lassen sich in folgende Reihen zusammenstellen:

Phenol: C_6H_6O.

Brenzcatechin: $C_6H_6O_2$: Hydrochinon; $C_{12}H_{10}O_2$: γ-Diphenol.

	$(C_6H_{12}O_2)$	$(C_6H_{10}O_4)$	
Normalvaleriansäure:	$C_5H_{10}O_2$ (?)	$(C_5H_8O_4)$	
Normalbuttersäure:	$C_4H_8O_2$ (?)	$C_4H_6O_4$	Bernsteinsäure
	$(C_3H_6O_2)$	$C_3H_4O_4$	Malonsäure (?)
	$(C_2H_4O_2)$	$C_2H_2O_4$	Oxalsäure
Ameisensäure:	CH_2O_2		

Das Phenol wird also zunächst zu Hydrochinon und Brenzcatechin (Resorcin konnte nicht aufgefunden werden) oxydirt, von denen das erstere anscheinend kaum weiter verändert wird (ein kleiner Theil geht vielleicht in Chinon über), während das letztere durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Säuren der Ameisensäure- und der Oxalsäurereihe übergeht. Hierauf deutet wenigstens der Umstand, dass die Reactionsflüssigkeit zwar viel Hydrochinon, aber nur wenig Brenzcatechin enthält. Die wirklich nachgewiesenen ein- und zweibasischen Säuren bilden ferner eine Reihe mit regelmässig abnehmendem Kohlenstoffgehalt; demnach muss

eine stufenweise Verbrennung in der Art stattgefunden haben, dass immer ein Atom Kohlenstoff aus dem Molekül herausgenommen und zu Kohlensäure verbrannt worden ist, unter gleichzeitiger Bildung der Säure mit dem nächst niederen Kohlenstoffgehalte. Ob die einbasischen und die zweibasischen Säuren gesondert dieser Verbrennung unterlegen sind, oder ob abwechselnd aus einer einbasischen eine zweibasische Säure mit demselben Kohlenstoffgehalte, aus letzterer dann aber wieder eine einbasische, um 1 Atom C ärmere Säure hervorgegangen ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden, doch halte ich letztere Möglichkeit für die wahrscheinlichere. Eine specielle Hypothese über den Mechanismus dieser Vorgänge aufzustellen, halte ich so lange für verfrüht, als nicht neue Versuche über das Verhalten der ein- und zweibasischen Säuren bei gewöhnlicher Elektrolyse sowohl als auch bei solcher mit Wechselströmen vorliegen. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung sind für unsern Gegenstand ohne Bedeutung, da man sich immer auf die Untersuchung der auftretenden Gase beschränkt zu haben scheint; dass diese aber nicht die einzigen Produkte sind, und dass es namentlich nöthig ist, bei künftigen Untersuchungen auf die Entstehung anderer Säuren Rücksicht zu nehmen, darauf weist, ausser obigen Versuchen, auch eine Beobachtung von Kolbe und Kempf hin, welche fanden, dass den bei der Elektrolyse von essigsaurem Kali am + Pole entwickelten Gasen auch die Dämpfe von essigsaurem, ameisensaurem und kohlensaurem Methyloxyd beigemengt sind[1]).

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung beanspruchen ein um so grösseres Interesse, als die aufgeführten Körper zum Theil überhaupt noch nicht direct aus Phenol erhalten worden sind, zum Theil nur durch verschiedene kräftige Reagentien bei höherer Temperatur. γ-Diphenol, Hydrochinon oder Brenzcatechin durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel direct aus Phenol zu erzeugen, ist bisher nicht gelungen; dagegen fanden Barth und Schreder, dass

[1]) Dies. Journ. [2] 4, 46.

bei der Einwirkung von schmelzendem Kali[1]) auf Phenol, Salicylsäure, Oxybenzoësäure, α- und β-Diphenol entstehen, von schmelzendem Natron[2]) aber Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin gebildet werden und ähnlich aus Hydrochinon durch schmelzendes Natron Oxyhydrochinon.[3]) Hoppe-Seyler[4]) giebt ferner an, dass bei der Behandlung von Benzol mit Wasser, Luft und Palladiumwasserstoff etwas Phenol gebildet wird neben einer Spur eines andern Körpers, der sich mit Kali bräunt, aber seiner Natur nach nicht genauer erkannt wurde. Vergleicht man nun die Methoden von Barth und Schreder und von Hoppe-Seyler mit der von mir angewandten, so zeigt sich, dass bei aller sonstigen Verschiedenheit doch alle drei ein Moment gemeinsam haben, welches man daher als ein ganz wesentliches betrachten muss, das nämlich, dass die Oxydation stets in Gegenwart sehr kräftiger Reductionsmittel stattfindet. Werden Substanzen mit Kalihydrat geschmolzen und dabei oxydirt, so findet stets Wasserstoffentwickelung statt, die Oxydation verläuft also in Gegenwart von Wasserstoff in statu nascendi, d. h. eines unserer stärksten Reductionsmittel. In Hoppe-Seyler's Versuch ist es der Wasserstoff im Palladium, welcher als reducirendes Agens in Frage kommt und bei der Elektrolyse mit Wechselströmen der mit dem Sauerstoff abwechselnd an derselben Elektrode auftretende Wasserstoff. Ein so mächtiges Agens wie Wasserstoff in statu nascendi wird aber auf den Verlauf der Reaction nicht ohne Wirkung bleiben, und wenn es auch nicht im Stande ist, die Oxydation völlig zu verhindern, so kann es doch derselben eine Grenze stecken oder sie in andere Bahnen leiten. Brenzcatechin, Hydrochinon und ähnliche Verbindungen sind ausgezeichnet durch die Schnelligkeit, mit der sie sich in alkalischer Lösung unter Sauerstoffabsorption bräunen; in der alkalischen Schmelze dagegen findet diese Zersetzung

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1332.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 417.
[3]) Monatsh. f. Chem. **4**, 176.
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **2**, 23.

nicht oder doch nur in geringem Umfange statt, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Wasserstoff in statu nascendi. Während die dem Phenol noch am nächsten stehenden Oxydationsprodukte (die isomeren $C_6H_6O_2$ und $C_6H_6O_3$) farblos sind, sind die aus diesen entstehenden gefärbt: Chinon z. B. gelb und die Verbindungen desselben mit Phenol, den Di- und Trioxybenzolen gelb- bis braunroth. Da nun durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Chromsäure, sofort solche gefärbte Substanzen aus Phenol gebildet werden (z. B. Phenochinon), so müssen wir auch hieraus schliessen, dass bei der Elektrolyse mit Wechselströmen oder dem Schmelzen mit Alkalien die Di- und Trioxybenzole nur darum der weiteren Verbrennung theilweise entgehen, weil sie durch den Wasserstoff in statu nascendi geschützt werden; dass dagegen die reducirenden Substanzen, welche aus anderen Oxydationsmitteln während der Reaction entstehen, wie Chromoxyd aus Chromsäure, Manganoxydul aus Uebermangansäure, wegen ihrer nur geringen reducirenden Wirkung nicht im Stande sind, einen derartigen Schutz auszuüben.

Schliesslich möge hier noch die Bemerkung Platz finden, dass die Produkte, welche ich in meinen Versuchen erhalten habe, zum Theil die nämlichen sind, welche auch der Thierkörper aus Phenol bildet: die Aetherschwefelsäuren des Phenols, Hydrochinons und Brenzcatechins. Da aber nicht alles eingeführte Phenol in diesen Formen ausgeschieden wird, ein Theil desselben vielmehr „verschwindet", so wird man den Phenolharn künftig auch noch auf die oben gefundenen Säuren zu untersuchen haben, namentlich auf Bernsteinsäure. Einige Betrachtungen über Vorgänge im Thierkörper, welche sich an die mitgetheilten Resultate anknüpfen, werde ich demnächst an einem andern Orte mittheilen.

Leipzig, Anfang April 1884.

Schreiben eines jungen Chemikers[1]) an die Redaction des Journals.

Geehrter Herr Professor Kolbe!

Ich bin im Zweifel, ob Sie den Inhalt dieses Schreibens in Ihr Journal aufnehmen werden, da ich dasselbe nicht mit meinem Namen unterzeichnet habe, und weil es zum grossen Theile von mir selbst, einem Ihnen Unbekannten, handelt, welcher nach der Wandlung, die mit ihm vorgegangen ist, sich später noch einen Namen in der Chemie zu erwerben hofft. — Diese Wandlung hat sich in folgender Weise vollzogen.

Auf Wunsch meines Vaters, eines hochgestellten Staatsbeamten, welcher der Meinung war, dass die Realschulen erster Ordnung gute und besonders für naturwissenschaftliche Vorbildung geeignete Anstalten seien — denn sonst, meinte er, würde der Staat dieselben nicht gegründet haben und nicht mit so grossen Kosten neben den humanistischen Gymnasien unterhalten —, habe ich meine Vorbildung zum späteren Besuch der Universität auf einer guten Realschule erhalten, und habe hernach, mit dem Zeugniss der Reife, die Universität München bezogen, in deren berühmtem Laboratorium ich mich besonders dem Studium der Chemie hingab.

Ich konnte die Zeit nicht erwarten, wo sich mir die Hallen des sogenannten organischen Laboratoriums zum Eintritt öffneten, nachdem ich in der anorganischen Abtheilung mir Kenntnisse in der anorganischen Analyse erworben hatte.

Hier herrschte ein regeres Leben, als in der anorganischen Abtheilung, und eine Begeisterung für Baeyer und die von seinen Lippen fliessenden structurchemischen Lehren, welche Alle hinriss, der Niemand widerstand, eine Begeisterung, die indess, wie ich jetzt einsehe, weniger dem Wunsche und dem Streben, die Wissenschaft zu fördern, als der Sucht und Hoffnung entsprang, für sich etwas Neues zu finden. — Auch ich war, obgleich ich zu Anfang noch wenig davon verstand, so geblendet, und von der Unfehlbarkeit meines Lehrers als Chemiker so erfüllt, dass ich Ihre — ich stehe nicht an, das hier offen zu bekennen — wissenschaftlichen,

---

[1]) Der Verfasser hat sich mir genannt, wünscht aber vorerst noch unbekannt zu bleiben. H. K.

immer heftiger werdenden Angriffe gegen Baeyer, und Ihre scharfen Kritiken seiner Arbeiten, als eine Versündigung an solchem Mann ansah, und Ihnen darob heftig grollte.

Ich war im hohen Maasse befriedigt durch das, und selbstzufrieden mit dem, was ich in den anderthalb Jahren in Baeyer's organischem Laboratorium gelernt hatte, bedurfte es doch dazu nicht vieler Erfahrungen, keines Ueberblicks über die chemische Wissenschaft, und brauchte man sich da nicht viel mit Denken anzustrengen. Die Lehren der Strukturchemie und deren Methoden sind ja so einfach und leicht fasslich, die Formelbilder so schön und bestechend, dass sie jede kritische Beurtheilung von vornherein überflüssig machen.

Ich hätte im Besitz dieser Erkenntniss mich ganz befriedigt, mich glücklich gefühlt, wenn nicht Eins mich bedrückt, wie ein Alp auf mir gelastet hätte, nämlich die mehr und mehr mich beunruhigende Erkenntniss, dass ich in der allgemeinen Bildung hinter meinen Commilitonen zurückstand, welche auf humanistischen Gymnasien vorgebildet waren. Ich erlag fast dem peinlichen Gefühle, an manchen Unterhaltungen, deren Gegenstände über den Horizont meines Wissens hinausgingen, nicht Theil nehmen zu können, weil ich fürchtete, mir Blössen zu geben. — Besonders in der Geschichte und dem Urtheile über geschichtliche Vorgänge, nicht minder in der Bekanntschaft mit den Classikern waren mir die meisten Commilitonen weit voraus, und wenn nun gar von Homer, von den Schönheiten der unübertrefflichen Schilderungen in der Odyssee und Ilias gesprochen wurde, schwitzte ich, so zu sagen, Blut in der Furcht, meine Unwissenheit möge zu Tage kommen.

Da fasste ich den Entschluss, zu thun, was schon manche Andere in gleicher Lage vor mir thaten, die Lücken meines Wissens auszufüllen, das Versäumte thunlichst nachzuholen.

Ich klagte mein Leid meinem Vater, welcher mich begriff, und nun doppelt bedauerte, mich nicht gleich anfangs auf ein humanistisches Gymnasium gethan zu haben, als er sich auch überzeugte, dass das chemische Wissen, welches man von den Realschulen auf die Universität mitbringt, von wenig Belang ist, und dass man auf der Universität in Allem von vorn anfangen muss.

Dem Drucke dieser Verhältnisse nachgebend, gestattete mir mein Vater, ja drängte mich selbst dazu, nachdem ich im Ganzen zwei Jahre Chemie studirt hatte, vorläufig die Universität zu verlassen, und Privatunterricht im Griechischen, Lateinischen, Geschichte u. a. m. zu nehmen.

Ich hatte das Glück, tüchtige Lehrer zu bekommen, welche mich mit mehr, als blossem Wissen bereicherten, welche es verstanden, mich zum Denken anzuregen, die Urtheilskraft zu stärken und besonders das kritische Urtheil zu wecken und zu üben.

Nachdem dieselben erklärt hatten, dass ich das Abiturientenexamen des humanistischen Gymnasiums werde bestehen können, unterzog ich mich dieser Prüfung und erlangte das Reifezeugniss.

Mit diesem kehrte ich, nicht nur reicher an Wissen, sondern nun auch gewöhnt und befähigt, mit kritischem Ohre zu hören, mit kritischem Auge zu lesen, zur Universität zurück, nicht wieder nach München, aber auf eine Universität, in deren Laboratorium ebenfalls die Strukturchemie cultivirt wird, sogar in üppiger Blüthe steht.

Merkwürdig, und ich wundere mich heute noch darüber, dass, nachdem ich angefangen hatte, mich auf's Neue in den Ideengang der Strukturchemiker einzuleben, mir Alles in anderem Lichte erschien, wie vorher. Baeyer's *Dicta* und Formelbilder, welche mir zuvor als chemische Orakelsprüche galten, wollten mir jetzt, nachdem ich gelernt hatte, Kritik zu üben, nicht mehr einleuchten; viele derselben kamen mir sogar schaal vor. Mehr und mehr will mir scheinen, dass darin sehr viel Willkür steckt, und dass eine Menge Hypothesen, an deren Spitze die von der Verkettung der Atome, welche als fundamentale, unumstössliche Wahrheiten gelten, der Begründung entbehren.

In diesem Dilemma griff ich zu einem *verzweifelten* Mittel, ich begann Ihre neueren Abhandlungen: „Meine Betheiligung an der Entwickelung der organischen Chemie", sodann Ihre „Blumenlesen" und „kritisch-chemischen Gänge" zu lesen, welche ich, offen gestanden, früher geringschätzend bei Seite geschoben, kaum angesehen hatte — stehen sie ja doch auf dem Index!

Der Erfolg war überraschend. Ich fand jetzt, bei eingehendem, aufmerksamem Studium derselben, darin eben so viele, zum Theil vernichtende Wahrheiten, als sie mir früher schwere Beschuldigungen, ja Beleidigungen zu enthalten schienen.

Von durchschlagender Wirkung aber ist für mich die Lektüre und das dann folgende eingehende Studium des vor Kurzem erschienenen kritisch-historischen Werkes von

Albrecht Rau: „Die Theorien der modernen Chemie“ [1]) geworden.

Ich will als junger, angehender Chemiker mir ein competentes Urtheil über diese Schrift nicht anmaassen, aber ich darf hier wohl aussprechen, dass dieselbe einen mächtigen Eindruck auf mich gemacht hat, formell durch die Einfachheit und Klarheit der Darlegungen, durch die Präcision der Sprache und die logische Schärfe des Urtheils, materiell durch die eminente Belesenheit des Autors und den Reichthum an mehrseitigem, die Grenzen der reinen Chemie überschreitendem Wissen, besonders durch seine philosophische Auffassung.

Mit diesem Studium des Rau'schen Werkes ist es wie eine Offenbarung über mich gekommen, von Tag zu Tag ist mir klarer geworden, wie Recht Rau hat, wenn er S. 204 seiner Schrift (Schlussheft) sagt:

„Diese modernen Chemiker, von Dumas ange-
„fangen, haben einen Zug gemein: sie verstehen nicht,
„correkt zu denken! Sie sind unfähig, einen Gedanken
„zu Ende zu führen, es gebricht ihnen an den Mitteln,
„das Principielle von dem Abgeleiteten, das Höhere von
„dem Niederen, das Wesentliche von dem Unwesentlichen
„zu unterscheiden; es fehlt ihnen mit einem Worte die
„gründliche Geistesbildung.“

Die Rau'sche Schrift mit der packenden Schärfe des Urtheils hat mich aus einem chemischen Saulus zum chemischen Paulus gemacht; jetzt bleibt mir noch die Aufgabe, mich aus den Banden der inhaltleeren modernen Strukturchemie vollends zu befreien, und das zu werden, was ich mir vorgesetzt habe, ein eifriger Jünger der classischen Chemie, welche von Berzelius angebahnt, von Gay-Lussac. Graham, Liebig, Wöhler, Bunsen u. A. weiter ausgebildet ist, und in naher Zukunft wieder dominiren wird.

X.

---

[1]) Erschienen bei Fr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig in drei Abtheilungen; erste Abtheilung: „*Die Grundlage der modernen Chemie*“, 1877; die zweite Abtheilung: „*Die Entwickelung der modernen Chemie*“, 1879; die dritte Abtheilung (Schluss): „*Die Theorien der modernen Chemie*“, 1884.

Ueber das Paraäthoxyphenylurethan und einige Derivate desselben;

von

Dr. Hugo Köhler.

Die Urethane der aromatischen Reihe sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen. Man hat sich bisher nur darauf beschränkt, die Spaltungs- und Umsetzungsproducte derselben kennen zu lernen, es ist aber noch nicht versucht worden festzustellen, welchen Einfluss das Carbaminsäureradical möglicher Weise bei Substitutionen im Benzolkern ausüben könnte. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend wurden die im Folgenden beschriebenen Experimentaluntersuchungen über das P-Aethoxyphenylurethan unternommen. Das

Paraäthoxyphenylurethan: $CO\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_6H_4OC_2H_5\end{cases}$

habe ich erhalten, indem ich das P-Amidophenetol, in der vier- bis fünffachen Menge wasserfreiem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäther nach und nach versetzte. Das Verhältniss der Bestandtheile war so gewählt, dass auf zwei Moleküle P-Amidophenetol ein Molekül Chlorkohlensäureäther kam, so dass sich ein Molekül Urethan und ein Molekül salzsaures P-Amidophenetol bilden konnte, da vorauszusehen war, dass der Process in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Phenylurethans verlaufen würde, entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\,.\,HCl\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Es trat sofort eine heftige Reaction ein; die Lösung färbte sich dunkelroth und erhitzte sich bedeutend, so dass mit Wasser gekühlt werden musste. Nachdem der letzte

Rest Chlorkohlensäureäther zugesetzt worden war, wurde das Product kurze Zeit sich selbst überlassen. Beim Erkalten schieden sich aus der dunklen Lösung hellrosa gefärbte kleine Nadeln von P-Aethoxyphenylurethan aus. Um dasselbe von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Amidophenetol zu befreien, habe ich es durch weiteren Zusatz von Alkohol und durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und aus dieser dann mit Wasser gefällt. Es schied sich hierbei in kleinen zu Flocken vereinigten Nädelchen aus, während das salzsaure P-Amidophenetol in Lösung blieb. Letzteres wurde durch Eindampfen des Filtrates und durch Zusatz von rauchender Salzsäure in grossen, blättrigen Krystallen erhalten.

Das durch Wasser gefällte P-Aethoxyphenylurethan wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man dasselbe in wohlausgebildeten, rosa gefärbten Nadeln. Lässt man eine verdünnte Auflösung derselben in wässrigem Alkohol langsam verdunsten, so gelingt es, Krystalle von beträchtlicher Grösse zu ziehen. Sie sind jedoch nicht von Bestand, denn sie zerfallen schon bei der Berührung. Ein einmaliges Umkrystallisiren war hinreichend, das P-Aethoxyphenylurethan rein zu erhalten.

1) 0,2535 Grm. Substanz lieferten 0,5865 Grm. CO_2 und 0,167 Grm. H_2O = 63,08 % C und 7,3 % H.

2) 0,192 Grm. Substanz lieferten 0,4535 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. H_2O = 63,11 % C und 7,5 % H.

3) 0,194 Grm. Substanz lieferten 13,2 Ccm. N bei 13° und 757 Mm. Bar. = 7,1 % N.

Berechnet:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C =	63,11	63,08	63,11	—
H =	7,18	7,30	7,50	—
N =	6,70	—	—	7,1

Das P-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 94° zu einer weinrothen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser, dagegen löst es sich etwas in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, fast weissen Nädelchen aus.

Bei länger fortgesetztem Kochen mit überschüssiger Natronlauge verschwindet es allmählich, indem sich die Lösung braun färbt; derselben lässt sich alsdann durch Aether P-Amidophenetol entziehen. Die Zersetzung mit Natronlauge erfolgt also in folgender Weise:

$$CO\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_6H_4OC_2H_5\end{cases} + 2NaOH = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases} + Na_2CO_3 + C_2H_5.OH.$$

Durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° wird es in salzsaures P-Amidophenol, Kohlensäure und Chloräthyl zerlegt, wie weiter unten näher beschrieben wird.

Es lässt sich, wenn auch schwierig, mit Wasserdämpfen destilliren. Wird es für sich erhitzt, so destillirt es zwar, jedoch zeigt schon das Thermometer an, dass hierbei Zersetzungen stattfinden; denn das Quecksilber schwankt bedeutend zwischen ungefähr 250° bis 270°. Während ein Theil des Destillates sofort in der Vorlage und theilweise schon in dem Kühlrohr erstarrt, bleibt der grössere Theil einige Zeit flüssig, ehe auch er fest wird, und zuletzt bildet das ganze Destillat nur eine zähe, weisse, strukturlose Masse. Beim Behandeln derselben mit Alkohol löst sich ein Theil leichter als der andere. Aehnlich war das Verhalten auch anderen Lösungsmitteln gegenüber. Am besten eignete sich zur Trennung der Spaltungsprodukte das Benzol, welches die grösste Verschiedenheit in seinem Lösungsvermögen für die beiden Bestandtheile erkennen liess.

Die zerkleinerte Masse wurde daher mit kochendem Benzol extrahirt, und die heisse Lösung abfiltrirt. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als unverändertes P-Aethoxyphenylurethan vom Schmelzp. 93°.

Der in Benzol unlösliche Körper war

Paraäthoxycarbanil, $\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_4OC_2H_5\end{matrix}\right\}N.$

Es war zu vermuthen, dass das Urethan schon durch einfache Destillation unter Abspaltung von Alkohol theilweise in den zugehörigen Isocyansäureäther übergehen werde, wie

das von Hofmann beim Destilliren des Phenylurethans beobachtet worden war, welches hierbei in Carbanil und Alkohol zerfiel.

Bei der Destillation konnte man auch neben dem schwach aromatischen Geruch des Urethans deutlich den des Alkohols wahrnehmen, welcher auch, an der Mündung der Vorlage angezündet, anhaltend mit blauer Flamme brannte.

Das in Benzol unlösliche P-Aethoxycarbanil wurde nochmals mit heissem Benzol behandelt und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem die Verbindung in starken, weissen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bedeutend höher liegt als der des P-Aethoxyphenylurethans. Ihre Analyse ergab Zahlen, welche die obige Vermuthung bestätigten.

0,4185 Grm. Substanz lieferten 1,0115 Grm. CO_2 und 0,2215 Grm. H_2O = 65,91 % C und 5,91 % H.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 66,25	65,91
H	= 5,52	5,91

Die Spaltung hat sich demnach nach folgender Gleichung vollzogen:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NHC_6H_4 . OC_2H_5 \end{cases} = CO:N.C_6H_4 . OC_2H_5 + C_2H_5 . OH.$$

Das P-Aethoxycarbanil ist löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und in Petroleumäther. Seine Lösung in Eisessig färbt sich beim Stehen an der Luft roth. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 219°.

Der Körper ist sehr beständig. Während sich das Carbanil, wie Hofmann gezeigt hat, mit Alkohol zu Carbanilidsäureäther verbindet, gelang es hier nicht, selbst durch zweistündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 130° bis 140° das P-Aethoxyphenylurethan daraus wieder zu regeneriren; Schmelzpunkt und physikalische Eigenschaften blieben unverändert. Auch durch fünfstündiges Kochen mit starker Natronlauge veränderte sich das P-Aethoxycarbanil nicht. Concentrirte Salpetersäure wirkt nur sehr schwer und oberflächlich darauf ein; dagegen ist die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure so

heftig, dass beim Uebergiessen der gepulverten, trocknen Substanz damit Entzündung und Explosion erfolgt.

Nitroparaäthoxyphenylurethan: $CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NHC_6H_3\begin{cases} NO_2 \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$.

Ganz anders verhielt sich das P-Aethoxyphenylurethan der Einwirkung der Salpetersäure gegenüber. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 wirkte schon beim schwachen Erwärmen unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe heftig ein, indem sie dasselbe zum Theil löste und in einen gelben, krystallinischen Körper überführte, welcher durch Zusatz von Wasser vollständig ausgeschieden wurde. Jedoch die Betrachtung desselben unter dem Mikroskop ergab, dass er nicht einheitlich war. Es waren deutlich dreierlei Krystalle zu erkennen. Vorwiegend waren darin kleine, kugelige Gebilde, welche aus verästelten kurzen Nädelchen bestanden, in zweiter Linie feine spiessige Nadeln und hin und wieder bedeutend grössere Nadeln von dunklerer Farbe.

Eine Trennung dieser drei Körper liess sich schwer bewerkstelligen; deshalb wurde in der Voraussetzung, dass dieselben verschiedene Nitrirungsstufen darstellen und nicht etwa Isomere sind, versucht, sie durch Anwendung von Salpetersäure verschiedener Concentration und Einhalten bestimmter Temperaturen gesondert darzustellen.

Ein Mononitroprodukt lässt sich darstellen, indem man das P-Aethoxyphenylurethan in fein vertheiltem Zustand, am besten so wie es durch Fällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung erhalten wird, mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 nach und nach anfeuchtet und so lange Salpetersäure zusetzt, bis das Ganze in einen dünnen Brei verwandelt ist. Die Reaction verläuft unter mässiger Entwicklung von salpetriger Säure. Es ist nothwendig, die Temperatur auf 32°—35° zu erhalten, um einerseits eine zu weitgehende Nitrirung zu vermeiden, und doch andererseits alles P-Aethoxyphenylurethan zu nitriren.

Das Nitrirungsprodukt wird nun, um es vollständig auszuscheiden, mit viel Wasser übergossen, filtrirt und durch

Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure befreit. Aus Alkohol schied es sich in Gestalt sehr schöner, goldglänzender, langer Nadeln aus, welche zum Zweck der Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden mussten, dieselben ergaben dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet folgende Werthe:

1) 0,170 Grm. Substanz lieferten 0,321 Grm. CO_2 und 0,089 Grm. H_2O = 51,49 % C und 5,80 % H.

2) 0,315 Grm. Subst. lieferten 0,6025 Grm. CO_2 und 0,1595 Grm. H_2O = 52,15 % C und 5,62 % H.

3) 0,3435 Grm. Subst. lieferten 32 Cem. N bei 16° und 763 Mm. Bar. = 10,9 % N.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	= 51,96	51,49	52,15	—
H	= 5,51	5,80	5,62	—
N	= 11,02	—	—	10,9

Das Nitro-p-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 71°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig. Mit Natronlauge übergossen, färbt es sich an seiner Oberfläche roth, ohne sich zu lösen.

Die zweite Krystallisation aus den Mutterlaugen war bedeutend unreiner. An den langen, goldgelben Nadeln hafteten kleine, weisse, kugelige Gebilde, die identisch mit den Krystallaggregaten waren, welche sich bilden, wenn das Methoxylphenylurethan in der Wärme mit Salpetersäure behandelt wird. Später stellte es sich heraus, dass die Verbindung, welche nur in geringer Menge auftritt, ein Dinitroäthoxyphenylurethan ist. Ein isomeres Mononitroäthoxyphenylurethan war in den Mutterlaugen nicht aufzufinden.

Ein Versuch, welcher mit der aus dem Nitroäthoxyphenylurethan dargestellten Amidoverbindung vorgenommen wurde, ergab, wie später ausgeführt werden wird, dass das eingetretene Nitryl sich zu dem Phenolhydroxyl in der Metastellung befindet.

Die oben beschriebene Darstellungsweise des Nitroäthoxyphenylurethans hat den Uebelstand, dass bei ihrer Ausführung die Temperatur ziemlich genau eingehalten werden muss, und dass bei Anwendung der concentrirten Salpetersäure die gleichzeitige Bildung des Dinitroproductes und von etwas Harz nicht zu vermeiden ist. Bei der leichten Bildungsweise des Körpers war zu erwarten, dass sich derselbe durch Erwärmen mit einer verdünnten Salpetersäure für sich allein werde darstellen lassen. Hierzu eignet sich am besten die Säure vom specifischen Gewicht 1,125. Demnach wurde das P-Aethoxyphenylurethan mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure (auf 10 Grm. Substanz etwa 150 Grm. Säure) übergossen und erhitzt. Die suspendirte Masse färbte sich bald gelb und schmolz nach einiger Zeit zu grossen öligen Tropfen. Mit dem Erhitzen wurde so lange fortgefahren, bis die Reaction heftig wurde, und reichlich rothbraune Dämpfe von salpetriger Säure entwichen; alsdann verlief dieselbe ohne weitere Wärmezufuhr. Beim Erkalten erstarrten die geschmolzenen dunkelgelben Massen krystallinisch.

Es hatte sich auf diese Weise in der Hauptsache nur Mononitroäthoxyphenylurethan gebildet; das zweifach nitrirte Urethan und Harz waren nur spurenweise vorhanden.

Salzsaures Amidoparaäthoxyphenylurethan.

Die Reduction des Nitroäthoxyphenylurethans, mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, erfolgt anfangs ziemlich schwierig. Es ist vortheilhaft, zuerst mit möglichst wenig concentrirter Salzsäure und Zinn zu operiren, damit sich schnell eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür bildet, worauf die Reduction des Restes bedeutend leichter erfolgt. Auf diese Weise erhält man schliesslich eine gelbbraune syrupöse Flüssigkeit, welche durch Eindampfen von der überschüssigen Säure befreit wird. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt, und das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrome eingedampft. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist nöthig, da die wässerige Lösung

des Amids sich sonst sehr leicht oxydirt; sie färbt sich dabei roth und scheidet harzige Bestandtheile aus. Aus der concentrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten zuerst wohlausgebildete weisse, etwas röthlich angelaufene Nadeln aus, welche meist sternförmig gruppirt waren. Die zweite Krystallisation war aber schon vollständig roth gefärbt und stark verunreinigt durch beigemengtes Harz. Das reinere Product wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Die Chlorbestimmung gelang durch einfaches Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Lösung mit Silbernitrat; jedoch musste der Niederschlag bald abfiltrirt werden, da er sich beim Stehen theilweise zu Silber reducirte.

0,1415 Grm. Substanz lieferten 0,077 Grm. AgCl = 13,6 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	= 13,4	13,6

Das salzsaure Amido-P-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 155—156° und ist löslich in Alkohol und Wasser. Auch in concentrirter Salzsäure löst es sich verhältnissmässig leicht. Es reducirt, wie alle Amidophenole, beim Kochen Silbernitratlösung. Ein Platindoppelsalz lässt sich daraus nicht darstellen, da es Platinchloridlösung schon in der Kälte sofort reducirt. Lässt man zu der Auflösung des salzsauren Salzes sehr verdünnte Chlorkalksolution zufliessen, so tritt eine blutrothe Färbung ein, die auf weiteren Zusatz von Chlorkalk wieder verschwindet, indem sich gelbe Flocken ausscheiden. Dieselbe Rothfärbung wird auch durch Eisenchlorid hervorgerufen. Aus dem ätherischen Auszug dieser Lösungen konnte jedoch kein krystallisirbarer Körper erhalten werden. Wird die heiss gesättigte Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniumoxalat versetzt, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Oxalat lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann röthliche, weiche Nadeln, die strauchartig verwachsen sind. Ganz ebenso verhält sich das Phosphat, welches sich auf Zusatz von Natriumphosphat ausscheidet. Diese Salze sind jedoch nicht näher untersucht worden.

Amidoparaäthoxyphenylurethan: $CO\begin{cases} OC_2H_5 & NH_2 \\ NHC_6H_3 & OC_2H_5 \end{cases}$.

Beim Versetzen einer heiss gesättigten Auflösung des salzsauren Salzes mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung in möglichst geringem Ueberschuss schieden sich reichlich kleine weisse Nadeln aus, deren Menge während des Erkaltens noch bedeutend zunahm. Der Niederschlag wurde darauf abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die so gereinigte freie Base wurde nun über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1) 0,268 Grm. Subst. lieferten 0,575 Grm. CO_2 und 0,1745 Grm. H_2O = 58,6 % C und 7,2 % H.

2) 0,2035 Grm. Subst. lieferten 21 Ccm. N bei 8° und 751 Mm. Bar. = 12,3 % N.

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C =	58,6	58,6	—
H =	7,5	7,2	—
N =	12,5	—	12,3

Das freie Amido-P-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 88°. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser, verhältnissmässig leicht dagegen in heissem. Die Krystalle, welche sich in strahliger Anordnung zu Sternen zusammenlagern, färben sich beim Liegen an der Luft, besonders in feuchtem Zustande gelbbraun. Ihre wässerige Lösung reducirt Silberlösung sofort in der Kälte.

Salzsaures „unsymmetrisches" o-Diamidophenol.

Es bleibt noch übrig, die Function des in das P-Aethoxyphenylurethan eingetretenen Nitryls zu bestimmen. Da bei Herstellung desselben von dem P-Amidophenetol ausgegangen war, so ist es ersichtlich, dass bei der weiteren Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern nur zwei Fälle möglich waren. Das eingetretene Nitryl war entweder dem Phenolhydroxyl oder dem Amid benachbart. Diese Frage konnte entschieden werden, wenn es gelang,

aus dem Amido-P-Aethoxyphenylurethan das Diamidophenol darzustellen, da ein Diamidophenol bekannt war, nämlich dasjenige, welches sowohl von Gauhe[1]) mit Jodphosphor und Wasser, als auch von Hemilian[2]) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus dem α-Dinitrophenol gewonnen worden war, in welchem sich also das eine Amid in der Parastellung und das andere in der Orthostellung zum Hydroxyl befindet. Das aus dem Amido-P-Aethoxyphenylurethan darzustellende Diamidophenol war entweder mit jenem identisch, oder es war das isomere, in welchem alsdann die beiden Amide benachbart sein mussten.

Es handelte sich also darum, einen Weg zu finden, um das Amidoäthoxyphenylurethan in das Diamidophenol überzuführen. Die nächstliegende Spaltungsmethode, die Zerlegung mit Kalihydrat, konnte hier nicht vorgenommen werden, da der Körper gegen Alkalien viel zu unbeständig ist. Dagegen waren voraussichtlich die Halogenwasserstoffsäuren hierzu geeignet. Bei Anwendung derselben stand zu erwarten, dass zunächst das Aethyl des Carbaminsäureäthers abgetrennt werde, dann aber ein weiterer Zerfall in Diamidophenetol und Kohlensäure eintreten würde, da höchst wahrscheinlich die freie Carbaminsäure nicht existenzfähig ist. Bei weiterer Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure musste auch noch das zweite Alkyl abgespalten werden, und Diamidophenol entstehen. Von dieser Voraussetzung ausgehend wurde das salzsaure Salz mit überschüssiger, concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor erhitzt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, obgleich der Versuch mehrmals unter Abänderung der Einwirkungsdauer wiederholt wurde, einen krystallisirten Körper zu erhalten; denn es trat hierbei stets Verharzung ein, zugleich färbte sich die Flüssigkeit grün. Ich habe dann Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck angewandt. Ein Einschmelzrohr wurde bis etwa ein Zehntel seiner Länge mit salzsaurem Salz und bis zur Hälfte mit reiner rauchender

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 66.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 768.

Salzsäure beschickt und drei Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand jetzt aus zwei Schichten; die obere kleinere war wasserhell und leicht beweglich, die untere dagegen war schwarz und undurchsichtig. Beim Oeffnen desselben zeigte sich, dass ein bedeutender Druck darin war. Die obere Schicht verflüchtigte sich rasch, und das entweichende Gas brannte mit grün gesäumter Flamme längere Zeit fort. Es war also durch die Salzsäure Chloräthyl abgespalten worden, aber aus der übrig bleibenden, stark verharzten Flüssigkeit wurden beim Eindampfen nur sehr wenig unreine Krystalle erhalten. Die angewandte hohe Temperatur war jedenfalls die Ursache dieser zu weit gehenden Zersetzung. Deshalb wurde ein in gleicher Weise wie das erste beschicktes Rohr, auf nur 115° fünf Stunden lang erhitzt. Dasselbe enthielt alsdann wieder zwei Schichten; aber die unter dem Chloräthyl befindliche war nicht schwarz, sondern dunkelroth. Das beim Oeffnen entweichende Gas bewirkte, in Kalkwasser geleitet, sofort eine starke Trübung, ein Beweis, dass die Zersetzung, wie erwartet, erfolgt war Während der Druck in dem Rohr nachliess, trübte sich dessen Inhalt, indem sich kleine röthlich-weise Nädelchen in geringer Zahl ausschieden; aber ohne Rücksicht darauf wurde die Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingeengt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen roth gefärbten Nadeln mussten aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden, in Wasser und Alkohol sind dieselben so leicht löslich, dass aus deren Lösungen nur schwierig Krystalle erhalten werden konnten. Die Analyse dieses Körpers bewies, dass er salzsaures Diamidophenetol war. Die angewandte Temperatur von 115° hat demnach ausgereicht, um den Carbaminsäureäther zu zerstören, nicht aber um auch das Aethyl des Aethoxyphenyls abzuspalten. Deshalb wurde eine neue Probe in derselben Weise eingeschlossen und fünf Stunden lang auf 130° erhitzt. Die unter dem Chloräthyl befindliche Flüssigkeit war diesmal rothbraun gefärbt und blieb auch, nachdem die eingeschlossenen Gase entwichen waren, klar. Dieselbe lieferte nach dem Eindampfen rothbraun gefärbte kleine Krystalle, welche viel härter waren, als die bei dem oben

beschriebenen Versuch erhaltenen; auch waren es keine Nadeln, sondern längliche an beiden Seiten zugespitzte Blättchen. Die Analyse des aus Salzsäure umkrystallisirten Salzes ergab wiederum Zahlen, welche auf salzsaures Diamidophenetol schliessen liessen. Da hier aber offenbar ein anderer Körper vorlag, so war diese auffallende Erscheinung nur dadurch zu erklären, dass bei der zuletzt angewendeten höheren Temperatur zwar das zweite Aethyl abgespalten, aber das gebildete Chloräthyl substituirend auf ein Amid gewirkt hat; es musste demnach der zuletzt erhaltene Körper ein salzsaures Aethyldiamidophenol sein.

Die Frage lag nun nahe, ob die beiden Processe sich nach einander oder neben einander abspielen. Im ersteren Falle war es noch möglich, zum Ziele zu gelangen. Um aber nicht noch mehr von dem verhältnissmässig schwierig zu beschaffenden Amidoäthoxyphenylurethan zu opfern, wurde erst an dem P-Aethoxyphenylurethan festgestellt, ob und unter welchen Bedingungen die Abspaltung der beiden Alkyle erfolgt, ohne dass das gebildete Chloräthyl wieder substituirend auf ein Amid wirkt.

Zu dem Zweck wurde das auf die gewöhnliche Weise mit rauchender Salzsäure eingeschlossene Aethoxyphenylurethan zuerst nur zwei Stunden lang auf 130° erhitzt und nach dem Erkalten die Röhre geöffnet, damit das gebildete Chloräthyl und die Kohlensäure entweichen konnten, um eine Einwirkung des ersteren zu verhindern. Das zweistündige Erhitzen und das darauf folgende Oeffnen des Rohres wurde noch zweimal wiederholt. Nach dem letztmaligen Erhitzen war fast kein Druck mehr in der Röhre, und die farblose Salzsäure enthielt grosse blättrige Krystalle, welche einmal aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Sie waren reines salzsaures p-Amidophenol, wie eine Stickstoffbestimmung und eine Chlorbestimmung bestätigten.

1) 0,4865 Grm. Substanz lieferten 38,6 Ccm. N bei 8,5° und 753 Mm. Bar. = 9,47 % N.

2) 0,390 Grm. Substanz lieferten 0,385 Grm. AgCl = 24,41 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
N =	9,6 %	9,47	—
Cl =	24,39 „	—	24,41

Obiger Versuch beweist also, dass die Einwirkung des Chloräthyls erst ein secundärer Process ist, der verhindert werden kann.

Das salzsaure Amido-P-Aethoxyphenylurethan wurde jetzt nochmals mit rauchender Salzsäure eingeschlossen und ganz wie das P-Aethoxyphenylurethan behandelt, bis das Fehlen des Druckes im Rohr das Ende der Reaktion anzeigte. Der etwas dunkel gefärbte Inhalt wurde hierauf im Schwefelwasserstoffstrom zur Krystallisation eingedampft. Aus der sehr stark eingeengten Salzsäure schieden sich kleine längliche Blättchen aus, welche den beim letzten Versuch erhaltenen zwar sehr ähnlich, jedoch deutlich davon verschieden waren. Abgesehen davon, dass sie etwas länger und schmäler waren, liefen sie nicht in Spitzen aus wie jene, sondern waren an den Enden abgerundet. Sie wurden aus rauchender Salzsäure, in welcher sie etwas weniger leicht löslich waren, als in anderen Lösungsmitteln, umkrystallisirt und über Kalk im Vacuum getrocknet. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale lieferte Werthe, die mit dem salzsauren Diamidophenol übereinstimmten.

0,4475 Grm. Substanz lieferten 0,602 Grm. CO_2 und 0,216 Grm. H_2O = 36,68 % C und 5,36 % H.

	Berechnet.	Gefunden.
C =	36,55	36,68
H =	5,07	5,36

Das salzsaure Diamidophenol konnte nicht farblos erhalten werden, sondern war stets roth gefärbt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und rauchender Salzsäure, aus welcher es sich, wenn die Lösung concentrirt genug ist, in Krusten am Boden des Gefässes ablagert. Aus Wasser lässt es sich durch Zusatz von Salzsäure nicht fällen. Durch Oxydationsmittel, wie Chlorkalk und Eisenchlorid, wird seine Auflösung intensiv roth gefärbt. Der Schmelz-

punkt liess sich nicht bestimmen, da es sich in höherer Temperatur allmählich zersetzte. Die freie Base konnte, da sie zu unbeständig war, nicht rein erhalten werden.

Da das von Hemilian aus Orthoparadinitrophenol gewonnene salzsaure Diamidophenol sehr wenig charakterisirt war, sah ich mich veranlasst, um damit eine genaue Vergleichung des von mir erhaltenen salzsauren Diamidophenols vornehmen zu können, dasselbe aus α-Dinitrophenol darzustellen. Das salzsaure α-Diamidophenol, welches zu seiner Reinigung in Wasser gelöst und daraus durch allmähliches Hinzufügen von concentrirter Salzsäure wieder in schönen gut charakterisirten Krystallen ausgeschieden wurde, war augenscheinlich ein anderes, als das aus dem Urethan erhaltene. Während dieses in länglichen Blättchen krystallisirt, bildet jenes wohlausgebildete kleine Prismen, welche nicht rothbraun, sondern hellgrau gefärbt sind. Weiter unterscheiden sich die beiden Körper durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Der aus α-Dinitrophenol erhaltene war unlöslich in rauchender Salzsäure und konnte aus der concentrirten wässerigen Lösung durch dieselbe zum grössten Theile ausgefällt werden. Ebenso wie gegen rauchende Salzsäure verhielt er sich gegen absoluten Alkohol. Der andere dagegen war in beiden Flüssigkeiten ausserordentlich leicht löslich. Die Auflösungen beider Diamidophenole nahmen durch einen geringen Zusatz von Chlorkalk oder Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung an, die jedoch etwas verschieden war. Diejenige des salzsauren Orthoparadiamidophenols hatte einen Stich ins Violette, während die des anderen rein blutroth war; der Unterschied trat besonders deutlich bei starker Verdünnung hervor.

Nach diesem so auffallend verschiedenen Verhalten der beiden Diamidophenole kann kein Zweifel mehr bestehen, dass dieselben nicht identisch sind, und da im vorliegenden Fall nach der Theorie nur zwei Isomeriefälle möglich sind, so muss das eingetretene Nitryl oder das daraus entstandene Amid in meiner Verbindung nach den obigen Ausführungen sich zum Hydroxyl in der Metastellung befinden.

Das gefundene Resultat stimmt auch mit den bisherigen

Erfahrungen überein. Beispiele der Nitrirung von p-Amidophenolen liegen zwar bisher noch nicht vor; dagegen kann hier, da sich das Hydroxyl bei Substitutionen im Benzolkern wie die Halogene verhält, auf die Nitrirung des acetylirten p-Chlor-, p-Jod- und p-Bromanilin verwiesen werden, bei welcher die Nitrogruppe zum Halogen stets in die Metastellung eintritt.

Diazoimidäthoxyphenylurethan.

Besonders interessant liessen es die gegebenen Verhältnisse erscheinen, die Darstellung einer Diazoverbindung aus dem salzsauren Amido-P-Aethoxyphenylurethan zu versuchen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure konnte hierbei auf vier verschiedene Arten erfolgen. Erstens konnte das salzsaure Salz auf die gewöhnliche Weise in salzsaures Diazoäthoxyphenylurethan übergeführt werden:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NH.C_6H_3 \end{cases}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N{=}NCl \end{matrix};$$

zweitens konnte der Imidwasserstoff durch Nitrosyl: NO ersetzt werden und so eine Nitrosoverbindung entstehen, wie solche aus den Urethanen leicht zu erhalten sind:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NC_6H_3 \\ \quad\downarrow \\ \quad NO \end{cases}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH_2.HCl \end{matrix};$$

drittens war es nicht undenkbar, dass der neue Körper sowohl eine Nitroso-, als auch eine Diazoverbindung darstellte:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NC_6H_3 \\ \quad\downarrow \\ \quad NO \end{cases}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N{=}NCl \end{matrix};$$

und endlich war es fraglich, ob nicht der Imidwasserstoff, wenn eine salzsaure Diazoverbindung primär sich bildete, mit derselben in Wechselwirkung treten, und sich dann folgende Verbindung bilden würde:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NC_6H_3 \end{cases}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ N{=}N \end{matrix}.$$

Bekanntlich kommt den Diazoverbindungen, wie Griess[1]) gezeigt hat, die Eigenschaft zu, sich mit Amidoderivaten zu Diazoamidokörpern zu vereinigen und das nicht nur mit primären, sondern auch mit secundären Aminen, wie z. B. das Diazobenzoldimethylamin von Griess[2]) beweist. Eine solche Bindung des Diazostickstoffs mit dem Imidstickstoff würde dann allerdings im vorliegenden Falle innerhalb des Moleküls stattfinden. Man könnte die Möglichkeit der Entstehung einer solchen Verbindung auch davon herleiten, dass man annimmt, der Imidwasserstoff spiele hier dieselbe Rolle wie der Hydroxylwasserstoff in der Sulfanilsäure.

Zum Zwecke der Diazotirung wurde salzsaures Amidoäthyloxyphenylurethan in wasserfreiem Alkohol gelöst und salpetrige Säure eingeleitet. Darauf wurde eine herausgenommene Probe mit einem grossen Ueberschusse von Aether versetzt, um die gebildete Diazoverbindung zu fällen; eine Ausscheidung erfolgte jedoch nicht. Eine geringe Menge der Lösung auf dem Uhrglase verdunstet, bewies aber, dass eine Veränderung mit dem Körper vor sich gegangen war; denn der Rückstand bestand aus langen, bandförmigen Krystallen, welche gitterartig, rechtwinklig über einander lagen, und die in Wasser unlöslich waren. Das Produkt wurde deshalb in Wasser gegossen, in dem es sich in orangegelben Flocken ausschied. Die gelbe Farbe war nur durch Verunreinigungen veranlasst und liess sich durch anhaltendes Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfernen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte der Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,177 Grm. Substanz gaben 0,3635 Grm. CO_2 und 0,095 Grm. H_2O = 56,0 % C und 5,96 % H.

2) 0,2875 Grm. Substanz gaben 0,592 Grm. CO_2 und 0,151 Grm. H_2O = 56,13 % C und 5,80 % H.

3) 0,2485 Grm. Substanz gaben 40,2 Ccm. N bei 18° u. 749 Mm. Bar. = 18,14 % N.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 258.

[2]) Das. 137, 66.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_3$.	Gefunden.		
	1.	2.	3.
C = 56,12	56,00	56,13	—
H = 5,53	5,96	5,80	—
N = 17,87	—	—	18,14

Die gefundenen Werthe stimmen mit den für die Formel einer freien Diazoimidverbindung berechneten überein. Die Reaction ist also entsprechend der Gleichung verlaufen:

$$CO\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_6H_3\end{cases}\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2.HCl\end{matrix} + HNO_2 = CO\begin{cases}OC_2H_5\\N.C_6H_3\end{cases}\begin{matrix}OC_2H_5\\N:N\end{matrix} + HCl + 2H_2O.$$

Die beschriebene Darstellungsweise hat den Uebelstand, dass man kein Kennzeichen für das Ende der Reaktion hat, und ein Ueberschuss von salpetriger Säure die Reinheit des Products beeinträchtigt. Es wurde deshalb, da die Diazoverbindung verhältnissmässig schwer löslich in absolutem Alkohol ist, in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des salzsauren Amidoäthoxyphenylurethans salpetrige Säure eingeleitet. Der grösste Theil der gebildeten Diazoverbindung schied sich hierbei in Gestalt feiner weisser Nadeln aus, so dass schliesslich die ganze Masse erstarrte. Die Krystalle wurden nun abgesaugt und der meist gelb gefärbte Rest aus der Lösung mit Wasser ausgefällt. Auf diese Weise bekommt man sofort einen Theil als reines Produkt.

Die fragliche Verbindung kann auch in wässeriger Lösung mittelst Kaliumnitrit aus dem salzsauren Salz erhalten werden, wobei sie in weissen Flocken niederfällt.

Das Diazoimidäthoxyphenylurethan krystallisirt, wenn es rein ist, in silberweissen, feinen, verfilzten Nadeln, welche unlöslich sind in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Aether Eisessig und in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, schon unter 100°. Beim Erhitzen verbreitet es einen süsslichen, anisartigen Geruch.

Die Verbindung unterscheidet sich in ihrem Verhalten in mancher Beziehung von den Diazoverbindungen. Ihr geht die Fähigkeit zu explodiren ganz und gar ab; sie ist

weder durch Schlag noch durch Erhitzen zur Explosion zu bringen. Angezündet brennt sie ruhig mit leuchtender Flamme. Ferner verhält sie sich abweichend von den Diazoverbindungen, indem sie sich beim Kochen mit Alkohol nicht verändert. Selbst durch fünfstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° trat keine Reaction ein. Beim Oeffnen des Rohres war nicht der geringste Druck wahrnehmbar und beim Verdunsten der Lösung krystallisirte der Körper unverändert wieder aus.

Hingegen spricht für die angenommene Constitution des Körpers, dass er sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter lebhafter Stickstoffentwickelung löst und beim Eindampfen ein in starken, weissen Nadeln krystallisirendes Natronsalz liefert; ebenso löst er sich unter Stickstoffentwickelung in Ammoniak, indem sich ein Ammonsalz bildet. Durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser findet keine merkliche Gasentwickelung statt; dieselbe wird jedoch sehr lebhaft wenn Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,14 angewendet wird. Ebenso wie in verdünnter Schwefelsäure löst sich die Verbindung unter starker Stickstoffentwickelung beim Erwärmen in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Die auf diese Weise gebildeten Umsetzungsprodukte sind jedoch nicht näher studirt worden.

Dinitroparäthoxyphenylurethan:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NHC_6H_2 \end{cases}\begin{cases} OC_2H_5. \\ (NO_2)_2 \end{cases}$$

Wie ich durch allmäliges Uebergiessen des P-Aethoxyphenylurethans mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 das Nitro-P-Aethoxyphenylurethan für sich erhalten hatte, so versuchte ich jetzt in derselben Weise durch Anwendung rother rauchender Salpetersäure unter Abkühlen zu Dinitroäthoxyphenylurethanen zu gelangen. Ich setzte so lange Säure zu, bis die Substanz damit vollständig durchfeuchtet war und gab schliesslich noch einen geringen Ueberschuss zu. Es entstand eine gelbbraune, sich zusammenballende Masse, welche nach Möglichkeit zertheilt wurde. Nach kurzem

Stehen setzte ich Wasser zu, filtrirte das Produkt ab und süsste es mit Wasser aus. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen nur eine geringe Menge Harz, aber keine Krystalle. Der feste Rückstand wurde aus Alkohol, in dem er verhältnissmässig schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die erste Krystallisation war fast einheitlich. Nach nochmaligem Umkrystallisiren erhält man den Körper rein in Gestalt kleiner, wenn trocken, weissgelber, kugeliger Gebilde, die unter dem Mikroskop aus kleinen verästelten Nädelchen zusammengesetzt erscheinen. Dieselben Krystalle machten, wie früher erwähnt, einen bedeutenden Theil des durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen Gemenges von Nitrokörpern aus. Nach dem Trocknen derselben über Schwefelsäure analysirt, lieferten:

1) 0,2435 Grm. 0,3925 Grm. CO_2 u. 0,1005 Grm. H_2O = 43,94 % C und 4,6 % H.

2) 0,290 Grm. 0,4698 Grm. CO_2 u. 0,1195 Grm. H_2O = 44,17 % C und 4,58 % H.

3) 0,2675 Grm. 32,2 Ccm. N bei 9° u. 744 Mm. Bar. = 14,16 % N.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_7$.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
C =	44,15	43,94	44,17	—
H =	4,35	4,60	4,58	—
N =	14,04	—	—	14,16

Wie aus der Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen ersichtlich ist, hat sich durch die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure auf Aethoxyphenylurethan in der Kälte Dinitroäthoxyphenylurethan gebildet.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141°. Wird es mit Natron- oder Kalilauge übergossen, so färbt es sich oberflächlich roth. Durch anhaltendes Kochen mit ätzenden Alkalien zersetzt es sich, ohne ein krystallisirendes Umsetzungsprodukt zu liefern.

Zweites Dinitroäthoxyphenylurethan.

Die alkoholischen Mutterlaugen des eben beschriebenen zweifach. nitrirten Aethoxyphenylurethans enthielten noch einen anderen Körper, welcher wesentlich von diesem verschieden war. Um denselben krystallisirt zu erhalten, mussten die Mutterlaugen sehr weit eingedampft werden. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe, biegsame Nadeln aus, die aber noch von den kleinen, kugeligen Krystallen durchsetzt waren; sie konnten jedoch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von denselben befreit werden. Die nach dem Troknen bei 100° mit denselben vorgenommene Untersuchung bewies, dass sie ebenfalls ein Dinitroäthoxyphenylurethan waren.

1) 0,231 Grm. Substanz lieferten 0,3725 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O = 43,98 % C und 4,76 % H.

2) 0,1805 Grm. Substanz lieferten 22,0 Ccm. N bei 11° und 757 Mm. Bar. = 14,4 % N.

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C	= 44,15	43,98	—
H	= 4,35	4,76	—
N	= 14,04	—	14,4

Dieses Isomere, welches sich nur in geringer Menge bildet, ist durch seine physikalischen Eigenschaften von dem andern wesentlich verschieden. Es bildet hellgelbe, weiche, ziemlich lange Nadeln, welche frei ausgebildet sind, der Schmelzpunkt liegt bei 121°, also 20° niedriger. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie die erste Modification, ist aber viel leichter löslich als diese und lässt sich durch diese Eigenschaft leicht von derselben trennen. In Wasser ist es unlöslich und durch Natronlauge wird es ebenfalls roth gefärbt, ohne tiefer gehende Veränderungen zu erleiden.

Eine dritte Modification (welche theoretisch noch möglich ist) konnte ich nicht auffinden. Der Rest der Mutterlaugen enthielt nur noch ein Gemenge der beiden beschriebenen Modificationen.

Salzsaures Diamidoparaäthoxyphenylurethan.

Das zuerst beschriebene der beiden Dinitro-P-Aethoxyphenylurethane ist noch widerstandsfähiger gegen die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure entwickelt), als das einfach nitrirte Urethan. Es wurde deshalb hier bei der Reduction ganz ähnlich verfahren wie bei diesem, indem zuerst möglichst wenig Salzsäure angewandt wurde, so dass die Siedetemperatur derselben durch gelöstes Zinnchlorür bald stieg. Die Umwandlung erfolgte alsdann bei zunehmender Concentration immer leichter. Nach beendigter Reaction wurde zur Entfernung des Zinns in der gewöhnlichen Weise verfahren, und darauf die erhaltene salzsaure Lösung der Diamidoverbindung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Krystallisation eingedampft; aber trotzdem färbte sich dieselbe braun, und die sich beim Erkalten ausscheidenden, goldglänzenden, sechseckigen Blättchen waren von dunkler Farbe. Sie wurden nochmals aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und dann über Kalk getrocknet. Sowohl die Verbrennung als auch die Chlorbestimmung, welche diesmal durch Glühen mit chlorfreiem Kalk ausgeführt werden musste, ergaben, dass Diamido-P-Aethoxyphenylurethan, gebunden an ein Molekül Salzsäure, vorlag.

1) 0,298 Grm. Substanz lieferten 0,5208 Grm. CO_2 und 1,183 Grm. H_2O = 47,66 % C und 6,85 % H.

2) 0,204 Grm. Substanz lieferten 0,112 Grm. AgCl = 13,5 % Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{17}N_3O_3 . HCl$		Gefunden. 1.	2.
C	= 47,95	47,66	—
H	= 6,53	6,85	—
Cl	= 12,90	—	13,5

Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und rauchender Salzsäure. Es reducirt die Lösungen edler Metalle. Bei 238° schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse, indem es sich zersetzt. Durch Alkalien wird die freie Base in weissen Nädelchen mit etwas Harz gefällt, welches zwar durch Kochen der Lösung mit Thierkohle entfernt werden kann, sich aber beim darauf folgenden Eindampfen immer

wieder bildet. Die Base krystallisirt im Uebrigen gut in starken weissen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind.

Trinitroparaäthoxyphenylurethan:

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NHC_6H\begin{cases} OC_2H_5 \\ (NO_2)_3 \end{cases} \end{cases}.$$

Ich habe weiter versucht, ob durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure in der Wärme auch noch höher nitrirte Urethane entstehen, oder ob bei dieser heftigen Reaction tiefer gehende Zersetzungen eintreten.

Ich übergoss das P-Aethoxyphenylurethan deshalb in trockenem Zustande nach und nach mit rother rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen. Es fand sofort eine sehr heftige Einwirkung unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe statt; dabei färbte sich die Substanz dunkelroth und löste sich theilweise. Als die erste heftige Reaction vorüber war, habe ich den Körper in mehr Salpetersäure gelöst und nach Zusatz eines Ueberschusses 10—15 Minuten lang gekocht. Die Lösung wurde nun mit Wasser versetzt, welches die massenhafte Ausscheidung eines hellgelben, flockigen Niederschlages bewirkte. Harz hatte sich nur in verschwindend geringer Menge gebildet. Das Produkt wurde von der Säure, welche nur Spuren von Oxalsäure enthielt, abfiltrirt, wiederholt mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe, die mit den für Trinitro-P-Aethoxyphenylurethan berechneten übereinstimmten.

1) 0,2895 Grm. Substanz lieferten 0,402 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O = 37,85 % C und 3,79 % H.

2) 0,2595 Grm. Subst. lieferten 0,3625 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O = 38,09 % C und 3,58 % H.

3) 0,259 Grm. Subst. lieferten 38 Ccm. N bei 21° und 759 Mm. Bar. = 16,67 % N.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O_9$.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
C =	38,37	37,85	38,09	—
H =	3,41	3,79	3,58	—
N =	16,27	—	—	16,67

Das P-Aethoxyphenylurethan besitzt demnach eine so ausserordentliche Beständigkeit, dass selbst durch die heftige Reaction, wie sie rauchende Salpetersäure in der Hitze hervorruft, eine Spaltung des Moleküls nicht erfolgt. Auch die Ausbeute war fast quantitativ; die alkoholischen Mutterlaugen von der ersten Krystallisation enthielten keinen andern Körper mehr als den analysirten. Es ist bemerkenswerth, dass das P-Aethoxyphenylurethan die Fähigkeit besitzt, durch Einwirkung der Salpetersäure in ein Derivat des Tetranitrophenols überzugehen, da doch durch directe Nitrirung des Phenols ein solches nicht erhalten werden kann.

Das Trinitroäthoxyphenylurtehan krystallisirt in kleinen, hellgelben, prismatischen Nadeln, welche sichin Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen, in Wasser und Petroleumäther aber unlöslich sind. Mit Alkalien übergossen färbt es sich roth, und unter starker Natronlauge schmilzt es zu rothen, zähflüssigen Tropfen, welche aber nach einiger Zeit wieder krystallinisch erstarren, ohne sich verändert zu haben; denn aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in Krystallen, welche wieder das Aussehen und alle Eigenschaften des Trinitro-P-Aethoxyphenylurethans besitzen. Durch Kochen aber mit ätzenden Alkalien wird es unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 211° bis 212°. Es mag hier auf eine Beziehung hingewiesen werden, welche zwischen den Schmelzpunkten des Mononitro-, des Dinitro- und des Trinitro-P-Aethoxyphenylurethans besteht. Das erstere schmilzt bei 71°, das zweite bei 142° und das dritte bei 211° bis 212°. Die drei Schmelzpunkte liegen also fast um je 71° auseinander.

Später beobachtete ich, dass sich das Trinito-P-Aethoxyphenylurethan schon beim Kochen des Urethans mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 bildet, und auf diese zweite Art habe ich es auch später immer dargestellt. Die zu nitrirende Substanz wurde mit einem grösseren Ueberschuss von Salpetersäure (auf 10 Grm. Substanz etwa 200 Grm. Säure) übergossen und erhitzt, bis die Reaction anfing stürmisch zu

werden, wobei sich die suspendirten Theile lösten und massenhaft salpetrige Säure entwich. Als die heftige Reaction vorüber war, wurde noch etwa zehn Minuten lang gekocht und darauf mit Wasser gefällt. Die Reindarstellung gelang auf die oben beschriebene Weise. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirte reines Trinitroäthoxyphenylurethan, welches mit dem früher erhaltenen in allen Eigenschaften übereinstimmte. Die Mutterlaugen hiervon mussten sehr weit bis auf mindestens ein Drittel ihres Volumens eingedampft werden, bis eine neue Krystallisation erfolgte, welche aus ziemlich langen, hellgelben, weichen Nadeln bestand, die sehr grosse Aehnlichkeit mit der zweiten Modification des Dinitroäthoxyphenylurethans hatten. Ihre Identität mit dem letzteren wurde durch eine Schmelzpunktbestimmung ausser Zweifel gestellt. Eine isomere Verbindung des Trinitrourethans lag also hier nicht vor. Dieses Dinitroäthoxyphenylurethan widerstand offenbar viel mehr der weiteren Einwirkung der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, als das isomere vom Schmelzpunkt 142°. Ein Versuch bestätigte diese Vermuthung. Eine Probe des ersteren wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zehn Minuten lang gekocht und dann mit Wasser gefällt. Dieselbe war unverändert geblieben, denn der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert. Eine andere Probe wurde nun mit rother rauchender Salpetersäure zehn Minuten lang erhitzt und nach dem Fällen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Sie hatte jetzt das Aussehen des Trinitrourethans, und ihr Schmelzpunkt lag bei 209°. Demnach ist es erklärlich, dass bei der Darstellung mit rother rauchender Salpetersäure nur dieser Körper sich bildet. Die zweite Modification des Dinitroäthoxyphenylurethans lässt sich übrigens durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in das Trinitrourethan überführen, wenn es mit einem grossen Ueberschuss davon 20—30 Minuten lang gekocht wird.

Das Trinitro-P-Aethoxyphenylurethan lässt sich nicht weiter nitriren. Selbst durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen desselben mit rother, rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° gelang es nicht, das

letzte Wasserstoffatom im Benzolkern durch Nitryl zu ersetzen; auch eine Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol fand nicht statt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich allerdings ein bedeutender Druck bemerkbar, doch war der mit Wasser ausgefällte fast weisse Körper, wie der Schmelzpunkt und die Form der aus Alkohol erhaltenen Krystalle bewies, unverändert. Nur die Menge desselben war geringer geworden, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt reichlich Oxalsäure.

Salzsaures Triamidoparaäthoxyphenylurethan.

Aus dem Trinitroäthoxyphenylurethan habe ich die Amidoverbindung vermittelst rauchender Salzsäure und Zinn dargestellt. Die Reaction ging hier verhältnissmässig viel leichter vor sich, als bei dem Mono- und Dinitrourethan. Nach Zerlegung des gebildeten Zinndoppelsalzes wurde die Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Krystallisation eingedampft, was jedoch nicht verhinderte, dass sich dieselbe braun färbte. Aus der stark concentrirten Lösung krystallisirten mikroskopisch kleine, etwas braun gefärbte Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren. Dieselben waren sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und unlöslich in absolutem Alkohol. Sie wurden zweimal aus wässerigem Alkohol, da aus reinem Wasser nur schwer Krystalle zu erhalten waren, umkrystallisirt. Einmal erhielt ich hierbei sehr grosse glänzende Nadeln. Der so gereinigte, über Schwefelsäure getrocknete Körper schmilzt ungefähr bei 233° unter Zersetzung. Aus seiner Lösung, welche sehr stark reducirend auf die Verbindungen edler Metalle wirkt, lässt sich durch Alkalien die freie Base in kleinen weissen Nadeln ausfällen; dieselben oxydiren sich aber sofort.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab, dass der Körper merkwürdigerweise ebenfalls einbasisch war, wie die Diamidoverbindung; es kommt ihm also die folgende Zusammensetzung zu:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H\end{matrix}\Big|\begin{matrix}OC_2H_5\\(NH_2)_3\end{matrix}.HCl.$$

1) 0,3631 Grm. Subst. lieferten 0,608 Grm. CO_2 und 0,194 Grm. H_2O = 45,66 % C und 5,92 % H.

2) 0,237 Grm. Subst. lieferten 0,122 Grm. AgCl = 12,27 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C	= 45,44	45,66	—
H	= 6,19	5,92	—
Cl	= 12,22	—	12,27

Trinitroamidophenetol: $C_6H\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\\(NO_2)_3\end{matrix}$.

Der Gedanke lag nahe, von dem salzsauren Triamidoäthoxyphenylurethan ausgehend, durch Behandlung desselben mit rauchender Salzsäure unter Druck analog der Ueberführung des salzsauren Amidoäthoxyphenylurethans in Diamidophenol zu dem Tetramidophenol zu gelangen. Jedoch bei der grossen Unbeständigkeit des ersten Körpers, und da hier wegen der grösseren Anzahl von Amidradicalen die Möglichkeit in erhöhtem Masse vorlag, dass das sich bildende Chloräthyl substituirend wirken konnte, wurde von Versuchen in dieser Richtung von vornherein abgesehen.

Diese Reaction wurde jedoch mit dem sehr beständigen Trinitroäthoxyphenylurethan ausgeführt. Auch konnte man erwarten, dass die Salzsäure hier nicht so leicht, wie gewöhnlich bei Einwirkung auf Nitrokörper der aromatischen Reihe unter Druck, zugleich reducirend und Chlor substituirend wirken würde, da nur noch ein Wasserstoff im Kern vorhanden war.

Das Trinitroäthoxyphenylurethan wurde daher mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine starre, rothe Masse und beim Oeffnen entwich eine geringe Menge Gas. Die rothe Masse erwies sich als unverändertes Trinitroäthoxyphenylurethan, welches nur ganz oberflächlich mit einem rothen Körper bedeckt war. Eine vollständige Zersetzung trat ein, als 15 bis 20

Stunden lang auf 150° erhitzt wurde. Beim Oeffnen des Rohres entwichen unter starkem Druck nichtbrennbare Gase. Das Produkt bestand aus einer geringen Menge rothbraunen Harzes, welches nur sehr wenig Krystalle enthielt.

Die Ursache der schweren Umsetzung lag jedenfalls in seiner Unlöslichkeit in Salzsäure. Der Versuch wurde deshalb in Lösung von Eisessig wiederholt, der mit Salzsäure gesättigt war, es wurde aber nur die Temperatur bis 140° gesteigert. Auch hierbei bin ich zu keinem greifbaren Resultat gelangt.

Die Eigenschaft des Trinitroäthoxyphenylurethans, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sich unter lebhafter Gasentwickelung zu lösen, konnte möglicherweise noch zu einem erwünschten Derivat führen. Die durch concentrirte Schwefelsäure bewirkte Zersetzung scheint aber eine vollständige zu sein; wenigstens gelang es mir nicht, irgend welche krystallisirbaren Körper aus der kupferroth gefärbten Flüssigkeit zu isoliren. Ich fand aber, dass das Trinitrourethan auch durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Bei Anwendung einer solchen vom spec. Gew. 1,14 verlief die Reaction zwar bedeutend langsamer, jedoch ohne dass sich die Säure roth färbte, also ohne weitergehende Zersetzung.

Die Spaltung nahm ich in der Weise vor, dass ich die Substanz mit viel Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,14, etwa der zwanzigfachen Menge, in einem geräumigen Kolben drei bis fünf Stunden unter häufigem Umschütteln erhitzte und zwar am Rückflusskühler, um zu verhindern, dass die Säure concentrirter wurde. Es begann bei etwa 100° eine lebhafte Gasentwickelung; das entweichende Gas wurde von Natronlauge vollständig absorbirt, bestand also nur aus Kohlensäure. Der in der Säure suspendirte Körper wurde durch die sich entwickelnden Gasblasen bald an die Oberfläche getrieben und dadurch zum grossen Theil der Einwirkung der Schwefelsäure entzogen. Es war deshalb nöthig oft umzuschütteln, um denselben wieder mit der Säure in Berührung zu bringen. Ferner war es nöthig, die Substanz in möglichst fein vertheiltem Zustand anzuwenden, am besten so, wie sie durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen

Lösung ausfällt. Auch war es vortheilhaft, dieselbe feucht anzuwenden, da sie sich, wenn trocken, nur schwer mit der verdünnten Schwefelsäure benetzt. Das Ende der Reaktion war eingetreten, wenn eine herausgenommene Probe, in Aether gelöst, beim raschen Verdunsten auf dem Uhrglas undeutlich körnig-krystallinisch sich ausschied, und unter dem Mikroskop keine Nädelchen von Trinitroäthoxyphenylurethan zu erkennen waren. Wenn dieser Moment eingetreten war, wurde die weissgelbe, fein krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Spaltung des Urethans konnte wohl nur in der Weise erfolgt sein, dass sich dasselbe unter Wasseraufnahme in Trinitroamidophenetol, Kohlensäure und Alkohol zerlegt hatte.

$$CO\begin{cases} OC_2H_5 \\ NHC_6H(NO_2)_2OC_2H_5 \end{cases} + H_2O = C_6H\begin{cases} OC_2H_5 \\ NH_2 \\ (NO_2)_3 \end{cases} + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten jedoch auf mehrere Procent nicht überein mit den aus der Formel dieser Verbindung berechneten. Bei der Untersuchung des durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Körpers wurden 37,4—38,5% C und 3,3—3,6% H gefunden, während das Trinitroamidophenetol 35,29% C und 2,94% H enthält. Die Substanz war also jedenfalls nicht einheitlich, wie sich dieses auch bei der Schmelzpunktbestimmung herausstellte, denn ein geringer Theil schmolz schon bei 200°, der grössere aber erst bei 211°. Trotzdem krystallisirte sie aus Alkohol ganz gleichmässig in kleinen, hellgelben Nadeln, ganz ähnlich denjenigen des Trinitroäthyloxyphenylurethans. Sie unterschied sich von demselben überhaupt nur dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen, wenn auch schwierig, flüchtig war, und dass sie sich beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung undeutlich krystallinisch ausschied, während jenes in diesem Falle in deutlichen Nädelchen krystallisirte. Ferner färbt sich der Körper mit Natronlauge nicht intensiv roth, sondern dunkelgelb. Das Produkt ist unlöslich in Wasser und Petroleumäther,

löslich in Alkohol und Aether etc. Wegen der darin enthaltenen Nitryle besitzt er natürlich keine basischen Eigenschaften.

Da das Trinitroamidophenetol, denn als solches dürfte es wohl trotz des zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes in der Hauptsache zu betrachten sein, sich durch fraktionirte Krystallisation von den fremden Beimengungen nicht befreien liess, so wurde die Amidoverbindung daraus dargestellt, die sich viel leichter reinigen lässt.

Salzsaures Tetraamidophenetol: $C_6H(OC_2H_5)(NH_2)_4 \cdot 2HCl$.

Das unreine Trinitroamidophenetol wurde zu seiner Ueberführung in das Tetraamidophenetol in der gewöhnlichen Weise mit Zinn und rauchender Salzsäure behandelt. Die Reduktion erfolgte hier ziemlich leicht. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Abdampfen von überschüssiger Salzsäure befreit, mit viel Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff entzinnt, und die abfiltrirte Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Da ich beobachtete, dass das Salz sehr leicht löslich in Wasser war und schwer daraus krystallisirte, aus der concentrirten Lösung aber durch absoluten Alkohol gefällt wurde, so dampfte ich die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und kochte die erhaltene graubraune, krystallinische Masse mit absolutem Alkohol aus. Derselbe zog ein braunes Harz aus und liess einen weissgrauen Körper zurück, der aus verdünntem Alkohol gleichmässige Krystalle gab, welche nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurden.

1) 0,245 Grm. Subst. lieferten 0,340 Grm. CO_2 und 0,133 Grm. H_2O = 37,85 % C und 6,03 % H.

2) 0,3065 Grm. Subst. lieferten 56,6 Ccm. N bei 19° und 756 Mm. Bar. = 21,86 % N.

3) 0,2065 Grm. Subst. lieferten 0,2291 Grm. AgCl = 27,44 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C =	37,64	37,85	—	—
H =	6,27	6,03	—	—
N =	21,96	—	21,86	—
Cl =	27,84	—	—	27,44

Nach den Analysen liegt also salzsaures Tetraamidophenetol mit 2 Mol. Salzsäure vor.

Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Letzterer fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung das Salz in durchsichtigen farblosen Blättchen. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in langen, flachen Prismen aus. Es schmilzt noch nicht bei 360°, sondern färbt sich nur schwarz. Es reducirt die Lösungen edler Medalle; ein Platindoppelsalz liess sich daher nicht darstellen. Ein charakteristisches Verhalten zeigt es gegen Oxydationsmittel. Wird zu seiner schwach salzsauren Auflösung tropfenweise Chlorkalksolution zugesetzt, so färbt sich dieselbe zuerst dunkelgrün, dann roth mit einem Stich ins Violette, darauf rothbraun, gelbbraun, gelb und wird zuletzt fast farblos, indem sie sich trübt. Dieselbe Farbenreaktion ruft auch Eisenchlorid hervor. — Von einer näheren Untersuchung dieser interessanten Verbindung habe ich vor der Hand aus Mangel an Zeit absehen müssen.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden, April 1884.

Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Ortho- und Paraamidophenol und die sich hierdurch bildenden Oxyphenylglycine;

von

Heinrich Vater.

Obgleich die Amidophenole schon Gegenstand zahlreicher und eingehender Untersuchungen gewesen sind, so ist doch bisher noch nicht ermittelt worden, ob diese Verbindungen zur Darstellung von Oxyphenylamidosäuren dienen können. Die mannigfachen Analogien zwischen den Amidophenolen und dem Anilin weisen darauf hin, eben erwähnte Säuren

auf einem der Synthese des Phenylglycins analogen Wege zu gewinnen.

Michaelsen und Lippmann, welche die Synthese des Phenylglycins zuerst beschrieben[1]), liessen 1 Mol. Monobromessigsäure auf 2 Mol. Anilin in wasserfreiem Aether einwirken. Diese Lösung erwärmte sich und lieferte nach Verjagen des Aethers undeutliche Krystalle. Durch wiederholtes Kochen derselben mit Wasser wurde bromwasserstoffsaures Anilin gelöst, während Phenylglycin zurückblieb. Dieselben nahmen daher an, dass sich in der ätherischen Lösung folgende Reaction vollzogen habe:

$$CBrH_2COOH + 2C_6H_5NH_2 = \underbrace{C_6H_5NH.CH_2COOH}_{\text{Phenylglycin}} + C_6H_5NH_2.HBr.$$

Schultzen und Nencki, Paul J. Meyer, sowie Schwebel[2]) wiederholten diesen Versuch unter Anwendung von Monochloressigsäure. Letzterer fand jedoch, dass in der ätherischen Lösung nur das monochloressigsaure Salz des Anilins entsteht, und dass sich das Phenylglycin erst durch das Kochen der Ingredienzien mit Wasser bilde.

Verlauf der Reaction.

Um mich von der Richtigkeit der Angaben Schwebel's zu überzeugen, operirte ich zunächst statt mit dem in Aether schwer löslichen O-Amidophenol mit den leicht löslichen O-Anisidin und O-Amidophenetol. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Monochloressigsäure auf 2 Mol. dieser Verbindungen in concentrirter ätherischer Lösung erwärmte sich dieselbe um 12°, resp. 15°, und erstarrte nach einer halben Stunde zu einem Krystallbrei, welcher mit der Luftpumpe abgesogen wurde. Im Filtrat befand sich die Hälfte des angewandten O-Anisidins, resp. O-Amidophenetols; Salzsäure war in demselben nicht nachweisbar. Die auf dem Filter zurückgebliebene Substanz zeigte einheitliche Krystallisation und wurde aus Aether umkrystallisirt. Sie erwies sich salzsäurefrei,

[1]) Compt. rend. 61, 739; Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 15
[2]) Vergl. Schwebel, Ber. Berl. chem. Ges. 10, S. 2046.

aber chlorhaltig, und Natronlauge schied die angewandten Amine wieder aus. Die Produkte der Einwirkung der Monochloressigsäure auf Anisin und Amidophenetol in ätherischer Lösung sind demnach die entsprechenden Monochloracetate.

Diese in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Salze krystallisiren in langen weissen Nadeln, zersetzen sich jedoch nach und nach zu einer braunen, harzigen Masse.

0,3385 Grm. monochloressigsaures O-Anisidin gaben 0,6185 Grm. CO_2, entsprechend 49,8 pCt. C, und 0,1706 Grm. H_2O, entsprechend 5,6 pCt. H.

	C	H
Berechnet:	49,7	5,5
Gefunden:	49,8	5,6

0,2272 Grm. monochloressigsaures O-Amidophenetol gaben 0,4337 Grm. CO_2, entsprech. 52,0 pCt. C, und 0,1222 Grm. H_2O, entsprech. 6,0 pCt. H.

	C	H
Berechnet:	51,8	6,05
Gefunden:	52,0	6,00

Kocht man längere Zeit diese Monochloracetate mit einem zweiten Molecül der entsprechenden Amine in Wasser gelöst, resp. suspendirt, so entstehen die gesuchten Glycine unter gleichzeitiger Bildung der chlorwasserstoffsauren Salze der Amine; z. B.:

$$\underbrace{CH_3OC_6H_4NH_2 . HOCOCH_2Cl}_{\text{monochloressigsaures O-Anisidin}} + CH_3OC_6H_4NH_2 =$$

$$\underbrace{CH_3OC_6H_4NH . CH_2COOH}_{\text{O-Methyloxyphenylglycin (s. u.)}} + CH_3OC_6H_4NH_2 . HCl.$$

Die gleiche Reaction tritt ebenfalls ein, wenn man direkt 1 Mol. Monochloressigsäure in siedendem Wasser auf 2 Mol. eines Amidophenols einwirken lässt. Dass auch unter diesen Umständen sich zunächst die entsprechenden Monochloracetate bilden, geht daraus hervor, dass die in Wasser schwer oder unlöslichen Amidophenole sich nach dem Hinzubringen der Monochloressigsäure rasch theilweise auflösen, während die weiteren Umsetzungen erst allmälig vor sich gehen. Der Verlauf derselben lässt sich an dem Auftreten der Salzsäure verfolgen.

Einige Versuche, bei welchen statt Wasser Alkohol

oder Aether (letzterer in zugeschmolzenem Glasrohr) benutzt wurden, bewiesen, dass obige Reaction unabhängig vom Lösungsmittel nur durch den andauernden Einfluss höherer Temperatur bedingt wird.

Um schliesslich diejenigen Umsetzungen zu studiren, welche die monochloressigsauren Amidophenole beim Erhitzen in wässriger Lösung ohne Hinzufügung eines zweiten Molecüls Amidophenol erleiden, wurde eine Lösung von 1 Mol. Monochloressigsäure und 1 Mol. O-Amidophenol im zugeschmolzenen Glasrohr drei Stunden auf 120° erhitzt. Es entstanden O-Oxyphenylglycin (s. u.), salzsaures O-Amidophenol, sowie in Aether lösliche, etwas harzige, nicht krystallisirende Produkte. Das salzsaure O-Amidophenol wurde durch Natronlauge zerlegt und das Amidophenol gewogen; es war nahezu die Hälfte der angewandten Menge. Das monochloressigsaure O-Amidophenol hatte sich demnach in folgender Weise umgesetzt:

$$\underbrace{2\,HOC_6H_4NH_2\,.\,HOCOCH_2Cl}_{\text{monochloressigsaures O-Amidophenol}} = \underbrace{HOC_6H_4NH\,.\,CH_2COOH}_{\text{O-Oxyphenylglycin}} + HOC_6H_4NH_2\,.\,HCl + CH_2ClCOOH.$$

Die Einwirkung des erhitzten Wassers auf die freie Monochloressigsäure und die Neigung des O-Amidophenols zum Verharzen erklärt die Gegenwart der in Aether löslichen Nebenprodukte.

Die Oxyphenylglycine.

O-Oxyphenylglycin: $HOC_6H_4NH.CH_2COOH$.

1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. O-Amidophenol werden mit der zwanzigfachen Menge Wasser so lange zum Sieden erhitzt, als sich noch Salzsäure abspaltet, was ungefähr eine halbe Stunde anhält. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether von harzigen Produkten befreit, und dann die Trennung des in Wasser schwer löslichen O-Oxyphenylglycins von dem in Wasser leicht löslichen salzsauren O-Amidophenol durch Umkrystallisiren bewirkt.

Nach der Zusammensetzung des Oxyphenylglycins sind darin enthalten: 57,5 pCt. C, 5,4 pCt. H und 8,4 pCt. N. Die unter sich gut übereinstimmenden Analysen der erhaltenen Krystalle führen jedoch zu der Formel: Oxyphenylglycin + H_2O.

I. 0,2770 Grm. gaben 0,5290 Grm. CO_2, entsprech. 52,1 pCt. C, und 0,1556 Grm. H_2O, entsprechend 6,2 pCt. H.

II. 0,1654 Grm. gaben bei 26° und 755 Mm. Bar. 12,25 Ccm. N, entsprechend 8,1 pCt. N.

III. 0,1385 Grm. gaben 0,2645 Grm. CO_2, entsprech. 52,1 pCt. C, und 0,0750 Grm. H_2O, entsprechend 6,0 pCt. H.

IV. 0,2080 Grm. gaben bei 24° und 755 Mm. Bar. 14,7 Ccm. N, entsprechend 7,8 pCt. N.

	Berechnet als $C_9H_9NO_3 + H_2O$.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_9	96	51,9	52,1	—	52,1	—
H_{11}	11	5,9	6,2	—	6,0	—
N	14	7,6	—	8,1	—	7,8
O_4	64	34,6	—	—	—	—
	185	100,0				

Das O-Oxyphenylglycin + H_2O krystallisirt in farblosen Blättchen, welche meist zu Durchdringungszwillingen etc. verwachsen sind. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, so dass es aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt wird; die Löslichkeit in Aether ist sehr gering. Es reagirt neutral, die wässrige Lösung zerlegt jedoch beim Erwärmen Carbonate und bildet mit den Alkalien, sowie mit Salzsäure und Schwefelsäure leicht lösliche, krystallisirende Salze.

Auf 100—105° erhitzt, verliert das wasserhaltige O-Oxyphenylglycin 2 Mol. Wasser, unter Bildung eines Anhydrids.

0,1661 Grm. verloren 0,0319 Grm. H_2O, entsprechend 19,2 pCt.; berechnet 19,4 pCt.

Dieses Anhydrid ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in würfelähnlichen Krystallen. Durch einstündiges Kochen der wässrigen Lösung geht dasselbe wieder in O-Oxyphenylglycin

über. — Bei 143° entweicht aus dem bei 100° gebildeten Anhydride abermals Wasser.[1])

P-Oxyphenylglycin: $HOC_6H_4NH.CH_2COOH$.

Das P-Oxyphenylglycin wird aus P-Amidophenol analog der Orthoverbindung dargestellt; jedoch verläuft dieser Process fast ohne Harzbildung.

Dieses Glycin ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt ohne Krystallwasser, und zwar bei rascher Abkühlung in kugligen Aggregaten, bei langsamer Abkühlung aber in glimmerähnlichen Blättchen. Die Löslichkeit in Alkohol ist gering, in Aether ist die Substanz unlöslich. Beim Erhitzen bis 200° erleidet das P-Oxyphenylglycin, im Gegensatz zur Orthoverbindung, keinerlei Veränderungen. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Hinzutröpfeln von Chlorkalklösung erst dunkel violett, dann gellgelb.

I. 0,2107 Grm. gaben 0,4433 Grm. CO_2, entsprech. 57,4 pCt. C, und 0,1055 Grm. H_2O, entsprechend 5,55 pCt. H.

II. 0,1443 Grm. gaben bei 23° und 753 Mm. Bar. 11,1 Ccm. N, entsprechend 8,6 pCt. N.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	57,5	57,4	—
H_9	9	5,4	5,55	—
N	14	8,4	—	8,6
O_3	48	28,8	—	—
	167	100,1		

Das P-Oxyphenylglycin reagirt neutral und verbindet sich mit Säuren und Basen. In der Absicht, basisches P-Oxyphenylglycinnatrium darzustellen, also um sowohl den Wasserstoff des Carboxyls, als auch denjenigen des Oxyphenyls durch ein Alkalimetall zu ersetzen, habe ich zu 1 Mol. in Wasser suspendirten P-Oxyphenylglycins mittelst Bürette 2 Mol. titrirter Natronlauge zufliessen lassen. Als 1 Mol. Base hinzugefügt worden war, löste sich das Glycin rasch und vollkommen auf; das zweite Molekül war ohne

[1]) Leider erlauben mir andere Arbeiten nicht, diese interessanten Anhydridbildungen näher zu studiren.

sichtbare Einwirkung. In der sehr eingeengten Lösung bildeten sich zierliche Krystalle. Um nun zu vermeiden, dass durch Auswaschen oder Umkrystallisiren das etwa entstandene basische Salz durch Wasser wieder zerlegt werde, und da beim Eindampfen keine Verharzung eingetreten war, sog ich die erhaltenen homogenen Krystalle nur mit der Luftpumpe ab und presste sie zwischen Fliesspapier. Trotzdem war nur ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt; mithin kann der Wasserstoff des Oxyphenyls überhaupt nicht durch Metalle ersetzt werden.

Das P-Oxyphenylglycinnatrium reagirt stark alkalisch, krystallisirt in länglich-sechsseitigen Blättchen, ist in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich.

0,0666 Grm. gaben 0,1250 Grm. CO_2, entsprechend 51,2 pCt. C, und 0,0258 Grm. H_2O, entsprechend 4,3 pCt. H.

	C	H
Berechnet als $HOC_6H_4NH.CH_2COONa$:	50,8	4,2
Gefunden durch Verbrennung mit $PbCrO_4$:	51,2	4,3

O-Methoxyphenylglycin: $CH_3OC_6H_4NH.CH_2COOH$.

Nach ungefähr einstündigem Erhitzen einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. O-Anisidin ist keine fernere Vermehrung der sich hierbei bildenden Salzsäure zu bemerken, während scheinbar noch unverändertes O-Anisidin im Wasser suspendirt ist. Beim Erkalten scheiden sich einige kleine Krystalle von O-Methoxyphenylglycin aus, und das specifisch schwere Oel erstarrt zu einer zähen, klebrigen Masse, welche hauptsächlich aus O-Methoxyphenylglycin und aus harzigen Produkten besteht. Beim Ausschütteln mit Aether nimmt derselbe die beiden letzterwähnten Substanzen auf, und in der wässrigen Lösung bleibt das salzsaure O-Anisidin zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether lässt sich das O-Methoxyphenylglycin vom Harz befreien und rein darstellen. — Etwas weniger Harz entsteht, wenn man obige Ingredienzien in alkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt, wobei jedoch est nach zweistündigem Sieden die Reaction vollendet

ist. Nach Verjagung des Alkohols werden die Produkte der Reaction durch Wasser und Aether getrennt.

Das O-Methoxyphenylglycin ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in länglich-rechteckigen, oft sternförmig gruppirten Blättchen. Es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 141,5° und zersetzt sich bei einer allmählichen Temperaturerhöhung bis 220° unter langsamer Gasentwickelung völlig zu einem nicht wieder erstarrendem Oel.

I. 0,3098 Grm. O-Methoxyphenylglycin gaben 0,6822 Grm. CO_2, entsprech. 60,1 pCt. C, und 0,1800 Grm. H_2O, entsprech. 6,5 pCt. H.

II. 0,1881 Grm. gaben bei 27° und 756 Mm. Bar. 13,7 Ccm. N, entsprechend 8,0 pCt. N.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_9	108	59,7	60,1	—
H_{11}	11	6,1	6,5	—
N	14	7,7	—	8,0
O_3	48	26,5	—	—
	181	100,0		

Das O-Methoxyphenylglycin reagirt neutral, zerlegt beim Erwärmen die Carbonate und bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze, sowie mit Blei und Baryum schwer lösliche, gallertähnliche, schwer trocknende Massen. Der Analyse der Bleiverbindung entspricht die Zusammensetzung $Pb(C_9H_{10}NO_3)_2 . 2C_9H_{11}NO_3$.

I. 0,1632 Grm. gaben 0,2748 Grm. CO_2, entsprech. 46,0 pCt. C, und 0,0710 Grm. H_2O, entsprechend 4,8 pCt. H.

II. 0,4410 Grm. gaben 0,1443 Grm. $PbSO_4$, entspr. 22,4 pCt. Pb.

	C	H	Pb
Berechnet:	46,5	4,5	22,3
Gefunden:	46,0	4,8	22,4

Ebenso vereinigt sich das O-Methoxyphenylglycin als einsäuerige Base mit Salzsäure und Schwefelsäure zu gut krystallisirenden Verbindungen, welche jedoch schon durch viel Wasser zerlegt werden. Die Darstellung von oxalsauren und pikrinsauren Salzen gelang nicht.

0,3417 Grm. salzsaures O-Methoxyphenylglycin gaben 0,2240 Grm. AgCl, entsprechend 16,9 pCt. HCl; berechnet: 16,9 pCt. HCl.

P-Methoxyphenylglycin: $CH_3OC_6H_4NH.CH_2COOH$.

Das durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf P-Anisidin in siedendem Wasser dargestellte P-Methoxyphenylglycin ist in kaltem Wasser und in Aether schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich, reagirt neutral und krystallisirt in kugeligen Aggregaten. Auf 200° erhitzt, zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Das Verhalten gegen Säuren und Basen ist demjenigen der Orthoverbindung analog.

I. 0,1309 Grm. gaben 0,2885 Grm. CO_2, entsprech. 60,0 pCt. C, und 0,0730 Grm. H_2O, entsprech. 6,2 pCt. H.

II. 0,1218 Grm. gaben bei 26° und 755 Mm. Bar. 9,1 Ccm. N, entsprechend 8,1 pCt. N.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_9	108	59,7	60,0	—
H_{11}	11	6,1	6,2	—
N	14	7,7	—	8,1
O_2	48	26,5	—	—
	181	100,0		

Die Methoxyphenylglycine sind mit dem Tyrosin isomer.

O-Aethoxyphenylglycin: $C_2H_5OC_6H_4NH.CH_2COOH$.

Dieses Derivat des Glycins wird durch Einwirkung der Monochloressigsäure auf O-Amidophenetol analog der methylirten Verbindung erhalten. Die Krystallisation, die Löslichkeitsverhältnisse, die Erscheinungen beim Erhitzen sowie die Salze gleichen denen der methylirten Verbindung vollständig. Schmelzpunkt: 120°.

I. 0,2304 Grm. gaben 0,5224 Grm. CO_2, entsprech. 61,8 pCt. C, und 0,1346 Grm. H_2O, entsprech. 6,5 pCt. H.

II. 0,1190 Grm. gaben bei 25° und 768 Mm. Bar. 7,8 Ccm. N, entsprech. 7,4 pCt. N.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{10}	120	61,5	61,8	—
H_{13}	13	6,7	6,5	—
N	14	7,2	—	7,4
O_2	48	24,6	—	—
	195	100,0		

O-Aethoxyphenylglycinäthyläther:
$C_2H_5OC_6H_4NH.CH_2COOC_2H_5$.

Aus dem Produkt der Einwirkung von 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther auf 2 Mol. O-Amidophenetol in siedender alkoholischer Lösung lässt sich der gesuchte Aether wegen der grossen Aehnlichkeit seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denjenigen des O-Amidophenetols nur sehr unvollkommen isoliren. Hingegen wird durch sechsstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von gleichviel Molekülen obiger Ingredienzien und Verdampfen des Alkohols eine homogene Krystallisation des salzsauren O-Aethoxyphenylglycinäthyläthers erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol von den geringen Mengen der zugleich entstandenen bräunenden Substanzen befreit werden kann. Dieses Salz liefert mit Natronlauge den freien Aether als ölige, in Wasser untersinkende Tropfen, welche allmählich krystallinisch erstarren.

Der O-Aethoxyphenylglycinäthyläther ist mit Wasserdämpfen flüchtig. (Beim Ueberdestilliren eines Gemisches von diesem Aether und O-Amidophenetol enthalten nur die letzten Fractionen annähernd reinen Aether.) Der Aether ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt, mit Wasserdämpfen übergetrieben, allmählich in oft über 1 Cm. langen, wachsglänzenden Nadeln. Die ebenfalls in Nadeln krystallisirende salzsaure Verbindung des Aethers ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich, so dass die alkoholische Lösung derselben durch Aether gefällt wird.

I. 0,2115 Grm. salzsaurer O-Aethoxyphenylglycinäthyläther gaben 0,4288 Grm. CO_2, entsprechend 55,3 pCt. C, und 0,1350 Grm. H_2O, entsprechend 6,9 pCt. H.

II. 0,4120 Grm. gaben bei 25° und 753 Mm. Bar. 21,5 Ccm. N, entsprechend 5,7 pCt. N.

	C	H	N
Berechnet:	55,5	6,9	5,4
Gefunden:	55,3	6,9	5,7

Isomer mit dieser Verbindung ist das

O-Aethoxyphenyläthylglycin: $C_2H_5OC_6H_4NC_2H_5.CH_2COOH$.

1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. O-Monoäthylamidophenetol[1]) in alkoholischer Lösung setzen sich durch zweistündiges Erhitzen in obiges Glycin und salzsaures Monoäthylamidophenetol um. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt letzteres Salz in Lösung, während sich das O-Aethoxyphenylglycin als Oel ausscheidet. Dieses in Wasser sehr schwer lösliche und specifisch schwerere Oel krystallisirt weder über Schwefelsäure und kaustischem Natron im Vacuum, noch stark abgekühlt und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Das salzsaure Salz disses Glycins krystallisirt in sehr hygroskopischen weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich sind, sauer reagiren und sich zur Reindarstellung dieses Aethers einigermassen eignen.

Die Darstellung eines Platindoppelsalzes war wegen der stark reducirenden Eigenschaften der Base nicht möglich.

0,2250 Grm. salzsaures O-Aethoxyphenyläthylglycin gaben 0,4656 Grm. CO_2, entsprech. 55,9 pCt. C, und 0,1455 Grm. H_2O, entsprech. 7,2 pCt. H.

	C	H
Berechnet:	55,5	6,9
Gefunden:	55,9	7,2

O-Aethoxyphenyldiäthylglycinchlorid: $C_2H_5OC_6H_4N(C_2H_5)_2.CH_2COOH.Cl$.

1 Mol. Monochloressigsäure und 1 Mol. O-Diäthylamidophenetol[2]) werden in einem dem Volum des Phenetols gleichem Volum Aether gelöst und im zugeschmolzenen Glasrohr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr öffnet sich ohne Druck. Die Flüssigkeit hat sich in zwei Schichten gesondert; die obere ist Aether, die untere ein zähflüssiges Oel, das gesuchte Chlorid, beide durch geringe Mengen von in ihnen gelösten harzigen Nebenprodukten etwas gebräunt.

---

[1]) Förster, dies. Journ. [2] 21, 346.
[2]) Förster, das. S. 364.

Nach Abscheidung des Aethers wird das Chlorid in Wasser gelöst, wobei die färbenden harzigen Produkte als schwache Trübung ungelöst bleiben und nunmehr von Aether leicht aufgenommen werden. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung erhält man das O-Aethoxyphenylglycinchlorid als eine syrupöse Masse, die weder in Kältemischung noch im Vacuum über Schwefelsäure und kaustischem Natron krystallisirt, welche Eigenschaft das von Zimmermann[1]) dargestellte entsprechende Phenyldiäthylglycinchlorid ebenfalls besitzt. Diese erschwert die Reindarstellung des Chlorids, wozu noch kommt, dass dasselbe sehr hygroscopisch ist und sich im Exsiccator stark bräunt, ehe es ein constantes Gewicht angenommen hat. Es eignet sich daher nicht zur Analyse.

Es gelang jedoch trotz der stark reducirenden Eigenschaften der Base ein Platindoppelsalz darzustellen. Versetzt man die, überschüssige Salzsäure enthaltende concentrirte Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so fällt auf Zusatz von Aether das Doppelsalz nieder. Doch die meisten dieser Proben, sowie alle Versuche, die Mutterlauge des Doppelsalzes durch Eindampfen oder im Vacuum einzuengen, führten zur Reduction des Platins. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Krystalle, ist in Wasser und Alkohol leicht und in Aether unlöslich.

Das Platindoppelsalz:

$$2\,[C_2H_5OC_6H_4N(C_2H_5)_2 . CH_2COOH . Cl] . PtCl_4$$

enthält 37,1 pCt. $PtCl_4$.

0,1048 Grm. gaben 0,0225 Grm. Pt, entsprech. 37,0 pCt. $PtCl_4$.

Das Chlorid wird durch Natronlauge zerlegt, wobei sich ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbares, neutral reagirendes Oel abscheidet. Dasselbe bräunte sich stark im Exsiccator und war daher zu einer Analyse ungeeignet. Doch berechtigt wohl seine Entstehung zur Annahme, dass es die Verbindung: $[C_2H_5OC_6H_4N(C_2H_5)_2 . CH_2COOH]OH$ ist.

Die freie Base löst sich in Säuren, aber nicht in Natronlauge. Die sauren Eigenschaften des Oxyphenylglycins werden

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2206.

also in diesem Derivat durch den Einfluss der Alkyle gänzlich aufgehoben.

Reactionen der Oxyphenylglycine.

Bekanntlich hat Hofmeister[1]) für die ausschliesslich aus Derivaten der Methanreihe zusammengesetzten Amidosäuren und für das Tyrosin eine Reihe charakteristischer Reactionen näher beschrieben. Ich habe diese Reactionen mit Leucin und Tyrosin wiederholt und geprüft, wie sich die eben beschriebenen Oxyphenylglycine zu den von Hofmeister angewendeten Reagentien verhalten.

1. Analog den Amidosäuren aus der Abtheilung der Fettkörper und dem Tyrosin färben sich die Lösungen der Oxyphenylglycine durch einen Tropfen Eisenchloridlösung blutroth. Hiervon machen auch die Paraverbindungen keine Ausnahme, was zu der violetten Färbung, welche das P-Amidophenol liefert, in bemerkenswerthem Gegensatze steht. Die alkylirten Verbindungen zeigen die gleiche Reaction.

2. Während die von Hofmeister untersuchten Amidosäuren mit Kupfervitriol eine blaue Färbung geben, tritt bei den Oxyphenylglycinen und ihren Derivaten eine grüne Färbung ein. Nach Schwebel[2]) ist das Phenylglycinkupfer ebenfalls grün gefärbt.

3. In Gegenwart von Natronhydrat lösen die Amidosäuren aus der Abtheilung der Fettkörper, (mit Ausnahme des Taurins) und das Tyrosin Kupferhydroxyd. Die Oxyphenylglycine geben jedoch ein hell grünlichgelbes Gerinsel, welches sich langsam in der Kälte, rasch beim Kochen in eine voluminöse gelbe Masse umwandelt, welche ausser Kupfer noch organische Substanz enthält.

4. Im Verhalten gegen Quecksilbersalze ist zwischen den Oxyphenylglycinen und den übrigen Amidosäuren kein wesentlicher Unterschied zu bemerken, nur sind die reducirenden Eigenschaften der ersteren bedeutend stärker. Das O-Methoxyphenylglycin giebt, wie das isomere Tyrosin, schon beim Kochen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 6.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 2046.

ohne Zusatz von Natriumcarbonat einen weissen Niederschlag. Aber während der Tyrosinniederschlag, wie R. Hoffmann[1]) zuerst angiebt, durch einige Tropfen höchst verdünnter rauchender Salpetersäure bei wiederholtem Aufkochen intensiv roth gefärbt wird, bleibt der O-Methoxyphenylglycinniederschlag unverändert. —

Es weichen demnach die Oxyphenylglycine in einigen Reactionen von den Amidosäuren der Abtheilung der Fettkörper ab, während das ebenfalls Oxyphenyl enthaltende Tyrosin sich eng an letztere anschliesst.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden, April 1884.

Ueber das m-Azo- und Hydrazophenetol;

vorläufige Mittheilung

von

M. Buchstab.

Von den zu den Azoverbindungen des Phenols gehörenden Körpern sind bis jetzt von Schmitt und Möhlau[2]), Weselsky und Benedikt[3]), Hepp[4]) nur das Ortho- und Para-Azophenol, Ortho- und Para-Azophenetol, Ortho-Azoxyphenetol und Ortho-Hydrazophenetol dargestellt worden, während die Darstellung der entsprechenden Verbindungen der Metareihe noch nicht ausgeführt wurde; diese Lücke habe ich auszufüllen versucht und bin zu folgenden Resultaten, die ich hier kurz mittheile, gelangt.

Durch Reduction der alkoholischen Lösung von m-Nitrophenetol mit Natriumamalgam erhält man das m-Azophenetol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 124.
[2]) Dies. Journ. [2] 18, 199.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 196, 339.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1652.

0,1468 Grm. Substanz gaben 0,3843 Grm. CO_2 und 0,0919 Grm. H_2O, entsprech. 71,39 % C und 6,95 % H. 0,1185 Grm. lieferten bei 8° und 755 Mm. Bar. 10,6 Ccm. N = 10,51 %. Das m-Azopheneto $C_{16}H_{18}O_2N_2$ enthält: C 71,11 %, H 6,67 %, N 10,37 %.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether etc. löslich und krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Prismen, welche bei 91° schmelzen. Von Wasser unlöslich, ebenso von concentrirter Salzsäure, wird sie nicht aufgenommen, was bemerkenswerth ist, weil das Ortho-Azophenetol sich in letzterer auflöst. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von m-Azophenetol scheidet sich nach Zusatz von Wasser das in farblosen Nadeln krystallisirende m-Hydrazophenetol aus, welches in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich ist und dessen Schmelzpunkt bei 85° liegt.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:

0,259 Grm. Substanz lieferten 0,6732 Grm. CO_2 und 0,1751 Grm. H_2O, entsprech. 70,88 % C und 7,51 % H. 0,299 Grm. gaben bei 7,5° und 754,5 Mm. Bar. 25,8 Ccm. N = 10,37 %. Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2$: C 70,59 %, H 7,35 %, N 10,29 %.

Das m-Hydrazophenetol geht durch Behandeln mit Mineralsäuren in die entsprechenden Diäthoxybenzidine über; bis jetzt ist es mir nur gelungen, das salzsaure Salz desselben darzustellen. — Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen behalte ich mir vor.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden, April 1884.

Neue Bildungsweise von Carbostyril;

von

J. Rotheit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chinolin in essigsaurer Lösung entsteht Trichloroxychinolin; jedoch wird nur ein Theil des angewandten Chinolins in dieser Weise verändert; der grösste Theil bleibt in Lösung, lässt sich daraus

durch Natronlauge ausfällen und durch Destillation mit Wasserdämpfen wiedergewinnen. So gaben 250 Grm. Chinolin in stark verdünnter essigsaurer Lösung nach sechsstündiger Einwirkung des Chlors, welche zunächst in der Kälte, alsdann in der Wärme vorgenommen wurde, zunächst 40 Grm. Rohprodukt und 160 Grm. unverändertes Chinolin. Diese Operationen liessen sich fünfmal wiederholen. Im Ganzen wurden dabei an Rohprodukt 100 Grm. erhalten, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol 25 Grm. reine Substanz gaben. Dieselbe krystallisirt in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, welche in Benzol, Chloroform und Alkohol — wenn auch schwer — löslich sind und bei 200° schmelzen.

Analysen:

0,3453 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,0520 Grm. H_2O und 0,5440 Grm. CO_2, d. h. 1,65 % H und 42,94 % C.

0,3805 Grm. gaben 0,0510 Grm. H_2O und 0,6090 Grm. CO_2, d. h. 1,67 % H und 43,66 % C.

0,4275 Grm. gaben bei 10° und 757 Mm. Bar. 19,8 Ccm. N, d. h. 5,52 % N.

0,2830 Grm. gaben 0,4907 Grm. AgCl oder 0,126 Grm. Cl, d. h. 42,90 % Cl.

	Gefunden:		Trichloroxychinolin enthält:
H	1,65 %	1,67 %	1,61 %
C	42,94 „	43,66 „	43,46 „
N	5,52 %		5,63 „
Cl	42,90 „		42,86 „
O	6,99 %	6,25 %	6,44 „
			100,00

Dieses Trichloroxychinolin lässt sich weder durch Zinn und Salzsäure, noch durch verdünnte Jodwasserstoffsäure reduciren. In zugeschmolzenen Röhren mit rauchender HJ erhitzt, wird es erst bei 250° chlorfrei und liefert feine, weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser gar nicht, in heissem leicht löslich sind und bei 201° schmelzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Oxychinolins, welches mit dem Carbostyril identisch ist.

Analyse:

0,4898 Grm. gaben 1,3330 Grm. CO_2 und 0,2170 Grm. H_2O.

Gefunden.	Berechnet.
74,33 % C	74,49 % C
4,79 „ H	4,87 „ H

Weitere Versuche mit dem obigen Trichloroxychinolin behalte ich mir vor.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, April 1884.

Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff und Triphenylguanidin;

vorläufige Notiz

von

M. v. Stojentin.

Um die noch wenig studirte Wirkungsweise des Aethoxalylchlorids auf stickstoffhaltige Verbindungen kennen zu lernen, habe ich, auf Anregung des Hrn. Prof. v. Meyer, Versuche unternommen, über welche ich im Folgenden unter Vorbehalt ausführlicher Mittheilungen kurz berichte.

Lässt man Aethoxalylchlorid vorsichtig auf in Benzol gelösten Diphenylsulfoharnstoff einwirken, so bildet sich unter heftiger Reaction ein gelbes, in verfilzten Nadeln von 231° Schmelztemperatur krystallisirendes Produkt, welches nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol die Zusammensetzung: $C_{21}H_{17}N_3S_2O$ hat. Seine chemische Constitution ist noch nicht sicher erkannt, doch wird sie sich aus dem Verhalten desselben ermitteln lassen. — Durch Behandeln der alkoholischen Lösung dieses Körpers mit salpetersaurem Silber wird er leicht entschwefelt; aus dem Filtrat vom Schwefelsilber krystallisirt eine Verbindung in feinen weissen Nadeln von 147° Schmelztemperatur aus; nach ihrer durch die Analyse festgestellten Zusammensetzung und nach ihrem Verhalten ist dieselbe die schon bekannte, auf anderem Wege dargestellte Diphenylparabansäure: $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CON_2(C_6H_5)_2(C_2O_2)''$ (Diphenyloxalylharn-

stoff). Mittelst Salpetersäure wurde daraus die Dinitrodiphenylparabansäure gewonnen.

Das ursprüngliche schwefelhaltige Produkt ($C_{21}H_{17}N_3S_2O$) liefert ebenfalls mit rauchender Salpetersäure ein Nitroprodukt, welches die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}N_6S_2O_6$ hat und bei 235° schmilzt, dessen Constitution aber noch nicht mit hinlänglicher Sicherheit ermittelt ist. Dasselbe spaltet durch Erhitzen mit Wasser und leichter noch mit Alkalien P-Nitroanilin ab. — Wird das erst erhaltene (gelbe) Produkt bei Gegenwart von Anilin mit salpetersaurem Silber behandelt, so resultirt unter Austritt von Schwefelsilber eine gelbe, in Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Untersuchung im Gange ist. Ferner wurde aus $C_{21}H_{17}N_3S_2O$ durch längere Einwirkung von salpetriger Säure ein in Aether lösliches und daraus in feinen concentrisch gelagerten Nadeln krystallisirendes Produkt erhalten.

Auf Triphenylguanidin wirkt Aethoxalylchlorid heftig ein; das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Produkt hat die Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}N_3ClO$, schmilzt bei 190°. Das Chloratom desselben wird durch Digeriren mit alkoholischem Kali, sowie mittelst Natriumamalgam eliminirt. In beiden Fällen entsteht Triphenylguanidin.

Mit Salpetersäure giebt jenes Produkt unter heftiger Reaction ein rothes Harz, dass sich theilweise in Alkohol löst und durch Entfärben mittelst Thierkohle weisse Nadeln von der Schmelztemperatur 200° liefert.

Auch auf Phenylharnstoff wirkt Aetheralylchlorid bei geringem Erwärmen ein; es resultirt ein in Alkohol lösliches und daraus in seideglänzenden Nadeln von der Schmelztemperatur 120° krystallisirendes Produkt.

Ueber die nähere Untersuchung der im Obigen kurz beschriebenen Körper, sowie über die Einwirkung des Aethoxalylchlorids auf Diphenylharnstoff und ähnliche Verbindungen hoffe ich in Kürze berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1884.

Ueber ein neues Metallradical;

von

P. Schützenberger.[1])

Das neue Metallradical enthält Zinn und Platin im Atomverhältniss 3:2; durch Vereinigung dieser beiden Metalle sind die Eigenschaften letzterer, gewissen Agentien gegenüber, verändert. Man trägt Platinschwamm in die 4—5fache Menge geschmolzenen Zinns bei etwa 400° ein; unter Entwickelung von Licht und Wärme verbinden sich beide mit einander; das durch Eingiessen in kaltes Wasser granulirte Produkt wird mit mässig verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Zinns bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung digerirt. Zurück bleiben dünne, dunkelgrün schimmernde Blättchen, welche an Graphit erinnern; dieselben enthalten nach vollständigem Auswaschen, ausser obigen Metallen, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff. Mit verdünntem Ammoniak erwärmt, liefert dies Produkt ein Platinozinnoxyhydrat von der Zusammensetzung: $Pt_2Sn_3O_4H_2$ (bräunliche Blättchen). Wird dieses mit Wasserstoff reducirt, so entsteht Platinozinn: Pt_2Sn_3 als grauweisses Pulver. Im Sauerstoffstrom zur dunkeln Rothgluth erhitzt, vereinigt sich dasselbe mit 3 Atom des Gases unter Erglühen zur Verbindung: $Pt_2Sn_3O_3$, welche von Wasserstoff ausserordentlich leicht zu dem ursprünglichen Platinozinn reducirt wird. Bezüglich der chemischen Constitution obiger Verbindungen, welche Schützenberger zu deuten versucht, sei auf das Original hingewiesen.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 98, 985.

Studien über Blut;

von

Heinrich Struve.

Prof. G. Hüfner bevorwortet seine erste Abhandlung: „Ueber die Quantität Sauerstoff, welche 1 Gramm Hämoglobin zu binden vermag“[1]) mit folgenden sehr bezeichnenden Worten:

„In den Schwesterwissenschaften Physik und Chemie ist es Regel, dass man immer von Neuem an die Bestimmung gewisser wichtiger Constanten geht, sobald irgend eine neu auftauchende Methode exactere Resultate verheisst, wenn auch die Ermittelung solcher Constanten bereits mit Glück versucht und mit der, durch die älteren Methoden erreichbaren Genauigkeit, gelungen war.

Die möglichst genaue Ermittelung einer Constanten, wie der in Rede stehenden, scheint mir aber für die physiologische Chemie und namentlich für die Lehre vom respiratorischen Gasaustausch höherer Organismen von nicht minderer Bedeutung, wie die möglichst genaue Feststellung einer Molekulargewichtszahl für die Chemie oder die Bestimmung der specifischen Wärme verschiedener Gase für die theoretische Physik.“

Mit diesen Worten zieht Hüfner eine bestimmte Grenze zwischen den wissenschaftlichen Aufgaben, die dem physiologischen Chemiker und dem Chemiker zufallen und hebt für die Letzteren ganz speciell die Feststellung der Molekulargewichtszahl hervor. Indem ich dieser Ansicht in bestimmten Grenzen völlig beistimme, möchte ich mir aber gleich die Frage zu stellen erlauben:

Welcher Chemiker hat die Molekurlargewichtszahl des Oxyhämoglobins oder Hämoglobins festgestellt? Nach dem Ausspruch von Hüfner wäre die Bestimmung dieser Zahl unbedingt die Aufgabe der Chemie

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1877—78, I, S. 317.

gewesen und erst, wenn sie dieselbe mit aller Schärfe dem augenblicklichen Standpunkt der Wissenschaft nach geliefert hat, dürfte der physiologische Chemiker, auf diese Zahl sich stützend, in seinen Untersuchungen sicheren Schrittes weiter schreiten.

Schlagen wir aber in dieser Richtung hin in der Literatur nach, so müssen wir bekennen, dass die Chemie dieser ihrer Aufgabe, den Blutkrystallen gegenüber, durchaus nicht nachgekommen ist, ja dass sie es selbst nicht einmal versucht hat, diese Frage nach Angaben, die ihr von der physiologischen Chemie überliefert worden waren, einer eingehenderen kritischen Erörterung zu unterziehen.

Die Chemie beobachtet ein Schweigen über die Molekulargewichtszahl des Hämoglobins, während die physiologische Chemie, die Grenzen ihrer Wissenschaft überschreitend, dieselbe mit ihren Mitteln, in ihrer Weise und in ihrem Interesse schon endgültig entschieden zu haben meint.

Die übereinstimmenden Resultate der chemischen Elementaranalyse verschiedener Blutkrystalle, ebenso wie verschiedene Aschenbestimmungen derselben, lieferten der physiologischen Chemie ein so reichhaltiges und, wie es schien, so sicheres Material, dass man sich für berechtigt hielt, mit Hülfe derselben die empirische Formel und somit die Molekulargewichtszahl des Hämoglobins abzuleiten und festzustellen. Desto auffallender ist es aber, dass Hoppe-Seyler in seinen verschiedenen Abhandlungen über die Zusammensetzung des Blutes und ebenso in seiner physiologischen Chemie nirgends die empirische Formel oder die Molekulargewichtszahl des Hämoglobins aufführt. Dass er aber eine derartige bestimmte Zahl anerkennt, geht in deutlichster Weise aus folgenden Worten hervor[1]): „Nach einer grossen Zahl von Bestimmungen von C. Schmidt, mir, Preyer und Anderen enthalten die Oxyhämoglobine 0,42—0,43 pCt. Eisen (alle 0,5 pCt. übersteigende Zahlen sind gewiss als zu hoch anzusehen). Da nun die Oxyhämoglobine als chemische Verbindungen angesehen werden müssen, ist es auch

[1]) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. 1879, S. 382.

nöthig, dass der abtrennbare Sauerstoff in einem bestimmten Aequivalentverhältniss zum Eisen des Oxyhämoglobins steht."

Entschiedener und klarer ist Preyer[1]), der nach einer kritischen Durchmusterung der verschiedenen Analysen von Blutkrystallen nicht allein einen mittleren Werth für die Zusammensetzung derselben ableitet, sondern aus diesen gleich auch folgende empirische Formel

$$C_{600}H_{960}N_{154}Fe_1S_3O_{179}$$

oder

		Berechnet.	Gefunden.
C_{600}	7200	54,01 %	54,00 %
H_{960}	960	7,20 „	7,25 „
N_{154}	2156	16,17 „	16,25 „
Fe_1	56	0,42 „	0,42 „
S_3	96	0,72 „	0,63 „
O_{179}	2864	21,48 „	21,45 „
	13332	100,00	100,00

Diese Molekulargewichtszahl des Oxyhämoglobins versuchte Preyer noch auf einem anderen Wege festzustellen, nämlich durch das Verhalten einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron zu einer Lösung von Hämoglobin von bestimmtem Gehalt. Zwei Versuche wurden ausgeführt, die auch zu hinlänglich übereinstimmenden Resultaten führten, doch nichts desto weniger legte Preyer denselben keinen besonderen Werth bei.

Die von Preyer aufgestellte empirische Formel der Blutkrystalle finden wir denn auch von Gorup-Besanez[2]) angenommen und aufgeführt.

Schliesslich leiteten Hüfner und Marschall das Molekulargewicht des Oxyhämoglobins durch Reihen physikalisch-chemischer Untersuchungen ab, die in jeder Hinsicht die volle Anerkennung verdienen.

Hüfner[3]) bestimmte nämlich die Menge Sauerstoff, ausgedrückt in Ccm., reducirt auf 0° und 1 M. Druck, die von 1 Gramm Hämoglobin locker chemisch gebunden wird. Diese

[1]) Preyer, Die Blutkrystalle 1871, S. 65.
[2]) Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. 1878, S. 152.
[3]) Dies. Journ. (1880) 22, 385.

Grösse fand Hüfner = 1,202 Ccm. Sauerstoff und mit Hülfe derselben berechnet sich dann das Molekulargewicht des Oxyhämoglobins = 14165 und das des Hämoglobins = 14133.

Für diese Zahlen fand Hüfner noch eine Bestätigung in einer sorgfältigen Umberechnung der chemischen Analysen der Blutkrystalle unter Anwendung der Interpolation, wobei er für das Oxyhämoglobin die Zahl 14161 und somit für das Hämoglobin 14129 erhielt und demnach die empirische Formel

$$C_{636}H_{1025}N_{164}Fe_1S_3O_{189}$$

oder

		Berechnet.	Gefunden.
C_{636}	7632	54,02 %	54,00 %
K_{1025}	1025	7,25 „	7,25 „
N_{164}	2296	16,25 „	16,25 „
Fe	56	0,40 „	0,42 „
S_3	96	0,68 „	0,63 „
O_{189}	3024	21,40 „	21,45 „
	14129	100,00	100,00

Diese Bestimmungen fanden eine glänzende Bestätigung durch die Arbeit von Marschall[1]), indem er zeigte, dass 1 Gramm Hämoglobin 1,205 Ccm. (bei 0° und 1 M. Druck) Kohlenoxyd zurückhält. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht des Hämoglobins = 14127 und das des Kohlenoxydhämoglobins = 14157.

Nach diesen so übereinstimmenden Resultaten sollte man wirklich glauben, dass über die Grösse der Molekulargewichtszahl des Hämoglobins durchaus keine weitere Rede sein könne. Legen wir aber die oben aufgeführten empirischen Formeln, wie die aus denselben abgeleiteten Molekulargewichtszahlen für das Hämoglobin einem Chemiker zur Beurtheilung vor, so muss er trotz der vorliegenden Thatsachen sich dahin aussprechen, dass schon einzig und allein die Grösse der aufgestellten Molekulargewichtszahl des Hämoglobins sehr viel Unwahrscheinliches für sich hat, zumal wir in der Wissenschaft nicht auf ähnliche Zahlen hinzuweisen

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1883, VII, S. 81.

haben. Ausserdem liegt ja gar kein Grund vor, warum die Natur sich gerade im Blut eines so grossen Moleküls bedienen muss, um eine so minimale Quantität von Sauerstoff oder Kohlenoxyd locker zu binden, wo sie doch sonst mit kleinen und kleinsten Massen viel grössere Effecte zu erreichen vermag.

Eine derartige Betrachtung muss den Chemiker gewiss schon der Bestimmung einer so hohen Molekulargewichtszahl gegenüber befangen machen, doch immerhin liegt darin noch kein begründeter Einwand.

Wenn wir aber die Resultate der chemischen Elementaranalysen der Blutkrystalle eingehender betrachten, so kann man sich nicht genug über die kleinen Quantitäten von Eisen und Schwefel wundern, welchen man ein so grosses Gewicht in der Berechnung der empirischen Formel und somit der Molekulargewichtszahl eingeräumt hat. Dieses wird besonders noch dadurch auffallender, dass man die Quantitäten des Eisengehalts in so überaus enge Grenzen einschliesst, dem Schwefelgehalt gegenüber aber nicht so streng auftritt.

Wenn einem Chemiker im Verlauf von Analysen einer und derselben Verbindung, aus verschiedenen Bereitungen herstammend, beständig minimale Beimengungen irgend eines Körpers und zwar in ziemlich constanten Quantitäten auftreten, so sieht er sie zuerst als zufällige Beimischungen an, die sich durch den Gang der Darstellung der untersuchten Verbindung nicht weiter abscheiden lassen. Erst wenn er sich auf einem anderen Wege, entweder durch eine veränderte Darstellung, oder noch besser durch Reihen von neuen Reactions- und Zersetzungs-Erscheinungen von der Nothwendigkeit jener minimalen Quantitäten bestimmter Körper in dem Molekularcomplex jener untersuchten Verbindung überzeugt hat, dann steht der Vollgewichtigkeit der Elementaranalysen nichts mehr im Wege, und auf diese basirend kann man dann mit vollem Recht, nach dem augenblicklichen Standpunkt der Wissenschaft, die empirische Formel und somit die Molekulargewichtszahl der in Frage stehenden Verbindung berechnen.

Bezüglich der Blutkrystalle war von einer Anwendung

wiederholter Umkrystallisirungen nicht viel, oder richtiger, nichts zu erwarten, da die Bedingungen, unter welchen das Umkrystallisiren ausgeführt werden musste, in so überaus enge und strenge Grenzen eingeschlossen sind. Ausserdem ist es ja eine nur zu bekannte Thatsache, dass man sowohl in der anorganischen, wie in der organischen Natur nur zu häufig Gemenge verschiedener krystallinischer Verbindungen antrifft, die durch einfache Krystallisationen, auch unter den günstigsten Verhältnissen, nur bis zu bestimmten Grenzen von einander getrennt werden können. Will man die Trennung solcher Verbindungen noch weiter durchführen, so muss man schon zu andern Mitteln und Wegen seine Zuflucht nehmen. Dasselbe gilt noch mehr, wo es sich um die Trennung einer krystallisirbaren Substanz von mechanisch mitgenommenen, organischen Farbstoffen handelt.

Gerade dieser letzte Fall konnte hier vorliegen; denn womit wollen wir beweisen, dass die Blutkrystalle nicht ihre Färbung mechanisch mitgenommenen bestimmten Quantitäten eines besonderen Blutfarbstoffes verdanken.

Eine endgültige Entscheidung einer solchen Frage können wir nur von einem eingehenderen Studium der Zersetzungsproducte der Blutkrystalle erwarten, wobei die Wahl des einzuschlagenden Weges von bekannten, aber nicht hinreichend eruirten Thatsachen hergenommen werden muss.

Thun wir dieses, so müssen wir uns erinnern, dass als bekannt und in der Wissenschaft feststehend angenommen wird, dass so beständig und wenig veränderlich die Blutkrystalle in ihrer natürlichen Auflösung, im Blut, unter den gewöhnlichen Einflüssen der Fäulniss sind, so leicht veränderlich sollen sie in ihren Lösungen selbst den scheinbar indifferentesten Reagentien — wie Alkohol, Aether, Chloroform — gegenüber sein. Es sollen dann rasch Dissociationen eintreten und in Folge davon Abspaltungen eiweissartiger Substanzen und verschiedener Zersetzungsproducte eines Farbstoffes auftreten.

Ferner wird angegeben, dass Hämoglobinlösungen durch Alkohol im Ueberschuss vollständig, unter Eintritt tief eingreifender Zersetzungen, niedergeschlagen werden. Dabei

zeichnen sich die gebildeten Zersetzungsproducte durch eine vollständige Unlöslichkeit im Fällungsmittel, ebenso wie in Wasser aus; in Alkalien ist aber der abgespaltene Farbstoff leicht, die eiweissartige Substanz dagegen schwer löslich.

Der Chemiker interpretirt diese Erscheinungen in anderer Weise, indem er in der Einwirkung von Alkohol auf die Lösung der Blutkrystalle gar keine Zersetzungen sieht, sondern eine einfache Ueberführung einer organischen Substanz in einen unlöslichen amorphen Zustand und dieses höchst wahrscheinlich unter Verlust bestimmter Wasser-Quantitäten. Diese Annahme gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass, wie bekannt, die Blutkrystalle immer bestimmte Quantitäten Krystallwasser enthalten sollen. Dieses chemisch gebundene Wasser verlieren die Krystalle durch die Einwirkung von Alkohol, sonst aber bleiben sie ihrer Zusammensetzung nach unverändert, nur in einem amorphen unlöslichen Zustande.

Hierüber müsste die Elementaranalyse Aufschluss geben, doch so viel mir bekannt ist, liegen in der einschlagenden Literatur keine Analysen derartig gewonnener Niederschläge vor.

In diesen angedeuteten Thatsachen finden wir schon hinreichende und deutliche Hinweisungen, um die angeregte Frage über die Blutkrystalle eingehender untersuchen zu können.

Versetzen wir frische Blutkrystalle mit einem Ueberschuss von Alkohol, so bemerken wir augenblicklich eine Einwirkung. Die Krystalle nehmen eine dunklere Färbung an, doch ohne Veränderung ihrer Form. In diesem Zustande sind die Krystalle in Alkohol und Wasser vollständig unlöslich und können darin ohne bemerkbare Veränderung der Farbe und Form gekocht werden.

Behandeln wir aber darauf derartige unlösliche Blutkrystalle mit ammoniakalischem Spiritus, so färbt sich derselbe nach und nach, während die unlöslichen Krystalle eine hellere Farbe annehmen. Wenn eine derartige Behandlung eine längere Zeit hindurch, unter Erneuerung des ammoniakalischen Spiritus, fortgesetzt wird, so werden die Krystalle

vollständig entfärbt. Selbstverständlich ist, dass je kleiner und feiner die Blutkrystalle waren, um desto leichter und schneller erfolgt die vollständige Entfärbung derselben. Derartig entfärbte Krystalle besitzen eine weisse, oder gelbliche, oder hell bräunliche Farbe, und bearbeitet man sie nach dem Trocknen in bekannter Weise, mit Chlornatrium und Eisessigsäure, so erhält man keine Häminkrystalle. Wäscht man die entfärbten Blutkrystalle mit Wasser aus und trocknet sie dann an der Luft, so schrumpfen sie zu einer dunkelbraunen Masse zusammen. Die ammoniakalischen, mehr oder weniger stark rothbraun tingirten Spiritusauszüge geben bei hinreichender Concentration vor der Spalte des Spectralapparates einen scharfen Absorptionsstreifen in Roth.

Bei der Behandlung unlöslicher, gefärbter Blutkrystalle mit Eisessigsäure erfolgt augenblicklich eine starke Volumvergrösserung derselben, doch ohne Veränderung der Krystallform. Hierbei löst sich der Farbstoff in der Säure vollständig auf. Lässt man die Eisessigsäure verdunsten, einerlei ob bei höherer oder gewöhnlicher Zimmer-Temperatur, so schrumpfen die Krystalle zu unförmlichen Massen zusammen, sowie man aber darauf wieder Eisessigsäure hinzugiebt, erfolgt augenblicklich wieder ein Aufquellen, und die Krystalle zeigen sich wieder in ihrer gewöhnlichen Grösse.

Hat man bei diesem Versuch, vor dem Hinzufügen der Eisessigsäure, erst Spuren von Chlornatrium zu den Krystallen gegeben, so erfolgt dieselbe Aufquellung, und wenn man nach einiger Zeit das Präparat unter dem Microskope durchmustert, so beobachtet man an verschiedenen Stellen das Auftreten von Häminkrystallen. Hierbei ereignet es sich, dass man Häminkrystalle eingelagert in den grossen, aufgequollenen, entfärbten Blutkrystallen antrifft.

In gleicher Weise wirkt auch concentrirte Schwefelsäure auf die unlöslichen Blutkrystalle, nur mit dem Unterschiede, dass dabei der Blutfarbstoff tiefer eingreifende Zersetzungen erleidet.

Schliesslich kann man die, durch Alkohol in den unlöslichen Zustand übergeführten Blutkrystalle durch ein einfaches Schütteln mit Chlorwasser rasch und vollständig

entfärben, wobei durchaus keine Veränderung der Krystalle zu bemerken ist.

Somit haben wir kennen gelernt, dass man die, durch Alkohol in einen unlöslichen Zustand übergeführten Hämoglobinkrystalle, ohne Veränderung ihrer Form, durch eine einfache Behandlung mit ammoniakalischem Spiritus, Eissessigsäure, concentrirter Schwefelsäure, Chlorwasser in farblose Krystalle überführen kann.

Auf diese Thatsachen hin bin ich vom chemischen Standpuncte aus berechtigt, meine Ansicht dahin auszusprechen, dass die Hämoglobinkrystalle als Krystalle einer farblosen, eiweissartigen Substanz aufzufassen sind, die bisher noch nicht in reinem Zustande hergestellt werden konnten, sondern immer von kleinen, aber überaus gleichen Quantitäten eines oder verschiedener Blutfarbstoffe mechanisch gefärbt sind.

Diese, über die Zusammensetzung der Hämoglobinkrystalle ausgesprochene Ansicht widerspricht direct der seit mehr als zwei Decennien in der physiologischen Chemie und Physiologie angenommenen Lehre vom Oxyhämoglobin nach Hoppe-Seyler, für die nicht ohne viel aufgewandte Mühe und wirklichen Scharfsinn seit Jahren derartige bestimmte, überzeugende Thatsachen zusammengetragen worden sind, dass man diese Lehre als eine der schönsten, klarsten und exactesten Capitel aus dem chemischen Theil der Physiologie anzusehen, sich für berechtigt hielt.

Trotz eines solchen Zugeständnisses muss ich mich gegen diese Theorie entschieden erklären, doch nicht gegen die, der Wissenschaft auf diesem Gebiet der Untersuchungen überlieferten und anvertrauten Thatsachen. Diese bleiben in ihrer ganzen Schärfe und Kraft unangetastet, als positive Wahrheiten, stehen, nur müssen sie einer anderen Anschauungsweise angepasst werden und, wie wir dieses weiter unten sehen werden, ist dieses auch in den meisten Fällen in ungezwungenster Weise möglich.

Um aber meine Ansicht und Anschauung vertreten zu können, muss ich zwei Fragen ausführlich erörtern; nämlich:

1) Wie ist im Allgemeinen die Zusammensetzung des defibrinirten Blutes?

und

2) Wie ist die Zusammensetzung der Blutkrystalle?

I. Wie ist im Allgemeinen die Zusammensetzung des defibrinirten Blutes?

Frisch defibrinirtes Blut bildet eine alkalisch reagirende, dicke, trübe, rothe Flüssigkeit, die mit Wasser im Ueberschuss versetzt eine klare blutrothe Lösung giebt, und vor der Spalte des Spectralapparates zwei charakteristische Absorptionsstreifen zeigt. Eine Probe des frischen Blutes, unter dem Microskope betrachtet, zeigt die Blutkörperchen und zwischen diesen, mehr vereinzelt, farblose, granulirte Zellen, — die sogenannten weissen Blutkörperchen oder Lymphkörperchen.

Hieraus folgt, dass das Blut aus einer Flüssigkeit besteht, in der die rothen Blutkörperchen in überwiegender Menge und die Lymphkörperchen suspendirt sind. Aus dieser Flüssigkeit — dem Plasma — scheiden sich bei gehöriger Ruhe und bei niedriger Temperatur in einigen Blutarten die Blutkörperchen freiwillig ab. Dieses erfolgt am besten beim Pferdeblut.

Das Plasma ist immer, mehr oder weniger, stark gelb tingirt und giebt vor der Spalte des Spectralapparates die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins, woraus wir schliessen müssen, dass Spuren dieser Verbindung sich im Plasma, im aufgelösten Zustande befinden müssen. Richtiger ist aber wohl die Ansicht, dass die Auflösung des Blutfarbstoffes erst später erfolgt ist, und zwar durch den Vorgang des Blutentnehmens, durch das Defibriniren und durch das blosse Stehen, unter welchen Verhältnissen augenblicklich die chemischen Beziehungen der einzelnen Bestandtheile des Blutes in gegenseitige Wirkung treten. Die im Blut enthaltenen, alkalisch reagirenden Verbindungen wirken auflösend auf die zarten Hüllen der Blutkörperchen, wodurch der Inhalt

derselben in Freiheit gesetzt wird, um sich dann im Plasma aufzulösen.

In allen Fällen, wo die Senkung der Blutkörperchen aus dem Plasma nicht aus freien Stücken in der Ruhe erfolgt, lässt sie sich durch Zusatz von Salzen, in Sonderheit von Chlornatriumlösungen erreichen, doch dieses ist immer schon eine complicirtere Erscheinung und gehört deswegen nicht hierher.

Die Blutkörperchen sind Zellen, in welchen die Blutfarbstoffe, Eiweissstoffe und andere organische wie unorganische Verbindungen in uns noch mehr oder weniger unbekannter Weise eingeschlossen sind.

Die Zellennatur der Blutkörperchen lässt sich durch directe Versuche unter Mithülfe von Kohlensäure oder von Aether in schlagendster Weise darlegen.

Oben sagte ich, dass beim Vermischen von Blut mit Wasser rasch eine vollständige Lösung der Blutkörperchen erfolge. Streng genommen ist dieses nicht richtig, denn in Wirklichkeit blähen sich zuerst die Hüllen der Blutkörperchen durch die Einwirkung des Wassers nur hyalinartig auf und lassen sich dadurch unter dem Mikroskope nicht mehr erkennen, doch die eigentliche Auflösung derselben erfolgt erst später.

Diese Eigenschaft des Aufblähens und des späteren Auflösens der Blutkörperchen können wir durch eine geeignete Behandlung mit Kohlensäure vollständig unterdrücken.

Man hat nur nöthig, Blut in kaltes Wasser, das mit Kohlensäure nicht allein gesättigt ist, sondern noch besser, durch welches ein starker Strom von Kohlensäure hindurchstreicht, langsam in kleinen Quantitäten hineinfliessen zu lassen, so erfolgt augenblicklich eine starke Färbung des Wassers, doch zugleich damit stellt sich eine Trübung ein. Unterbricht man nach einigen Minuten den Kohlensäurestrom, so sondert sich in der Ruhe bald ein voluminöser Niederschlag ab, so dass die überstehende Blutlösung vollständig klar wird und später mit einem Heber abgezogen werden kann. Den gefärbten Bodensatz wäscht man darauf durch wiederholte Behandlung mit kohlensäurehaltigem

Wasser und Abstehenlassen so lange aus, bis das Waschwasser durchaus farblos erscheint und eine Probe[1]) des Unlöslichen, nach dem Trocknen auf dem Objectglase mit Chlornatrium und Eisessigsäure behandelt, keine Häminkrystalle giebt.

Dieser so erhaltene Niederschlag von mehr oder weniger hellgrauer Farbe besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus den zarten Hüllen der Blutkörperchen, die einen etwas grösseren Durchmesser als die frischen Blutkörperchen zeigen, und zwischen diesen die granulirten Lymphkörperchen in normaler Grösse mit schärferen Contouren, so dass man die in ihnen eingelagerten Zellkerne überaus scharf und deutlich erkennen und zählen kann. Diese zarten Blutzellen treten deutlicher hervor durch eine Färbung mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium oder mit einer Eosinlösung. In Chloroformwasser lassen sie sich ohne irgend welche Veränderung Jahre hindurch aufbewahren, ebenso auch in Glycerin für mikroskopische Präparate.

Wenn man die gereinigten Blutzellen auf ein Filter giebt, um das Wasser so viel als möglich abtropfen zu lassen, so nehmen sie durch die Berührung mit der Luft eine dunklere Färbung an, und untersucht man darauf eine Probe unter dem Mikroskope nach Zusatz von Wasser, Glycerin oder Weinsäure, so lassen sich die früheren Blutzellen nicht mehr erkennen. Man beobachtet dann in einer amorphen Masse die scharfen Contouren der Lymphkörperchen. Trocknen schliesslich diese Hüllen an der Luft ein, so erhält man eine harte, dunkel gefärbte, hornige Masse, die nach einem Aufweichen in Wasser in entschiedenster Weise blaues Lackmuspapier röthet.

---

[1]) Diese Prüfung ist unstreitig die empfindlichste, doch nur unter der Vorsichtsmassregel, dass man die auf dem Objectglase eingetrocknete Probe nach dem Zusatz von Chlornatrium und Eisessigsäure überaus schwach erwärmt und dann erkalten lässt. Enthält die Probe noch Blutfarbstoff, so bilden sich nach einiger Zeit Häminkrystalle und zwar in der Probe selbst, wo die Krystalle dann vereinzelt, oder meistens in kleinen Gruppen nebeneinander liegend, durch ihre charakteristische Form und Farbe erkannt werden können.

Wenn man die entfärbten Blutzellen in einem Stöpselglase mit Aether behandelt, so quellen sie auf, so dass sie sich, leichter als Wasser, auf der Scheidungsfläche zwischen Wasser und Aether ansammeln. Diese Abscheidung erfolgt rasch, so dass man nach einigen Augenblicken den klaren Aether abgiessen und durch neuen ersetzen kann. Ein derartiges Ausschütteln wiederholt man zu verschiedenen Malen und wenn man schliesslich die Aetherauszüge abdestillirt, so erhält man einen gelbgefärbten, fettartigen Rückstand, der in der Ruhe bei gewöhnlicher Zimmertemperatur vollständig erstarrt in Form von feinen, gelblich gefärbten Nadeln. Bleibt diese Masse unter Zutritt der Luft stehen, so bleicht sie und wird ganz farblos.

Dieser Rückstand ist leicht und vollständig löslich in Aether, und schüttelt man eine derartige Lösung mit einer verdünnten Kali- oder Natronlösung, so erfolgt augenblicklich eine theilweise Verseifung, die sich durch eine Gelbfärbung der wässrigen Lösung zu erkennen giebt. Die farblose Aetherlösung giebt nach dem Abdampfen einen blendend weissen, krystallinischen Rückstand, der hauptsächlich aus Cholesterin mit Spuren von Lecithin und Fett besteht. Aus der gelblich gefärbten alkalischen Ausschüttelung erhält man durch Uebersättigung mit Schwefelsäure augenblicklich eine Trübung und später einen Niederschlag, der sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Dieser schwach gelblich gefärbte Niederschlag ist in Wasser unlöslich, kann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet werden, wobei er schmilzt, ohne eine weitere Veränderung zu zeigen. Diese geschmolzene Masse röthet Lackmuspapier und löst sich in Ammoniak mit gelblicher Färbung vollständig auf. Dampft man eine derartige Lösung im tarirten Platintiegel im Wasserbade zur Trockne, so bleibt die Säure in unverändertem Zustande zurück. In Kali ist sie leicht löslich unter Entwickelung von Ammoniak, und wenn man eine derartige Lösung zur Trockne abdampft und unter Zusatz von Salpeter glüht, so erhält man einen Rückstand, in dem die Gegenwart von Phosphorsäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte.

Durch diese Thatsache finde ich mich berechtigt, diese Säure als Cerebrinsäure anzusehen, wofür auch noch der Thatbestand spricht, dass sie nach längerem Kochen mit Schwefelsäure eine Lösung giebt, in der durch die Fehlingsche Kupferlösung die Gegenwart von Zucker dargelegt werden konnte.

Die Extraction dieser verschiedenen Körper durch Aether aus den Blutzellen geht aber überaus langsam vor sich, da das Diffundirvermögen dieser Substanzen ein überaus minimales ist und ausserdem noch vollständig von dem Zustande der Blutzellen abhängt.

Als Beleg hierfür kann ich auf zwei Versuche hinweisen. Frisches Menschenblut war im December 1874 auf einer Porcellanplatte unter der Luftpumpe über Schwefelsäure möglichst rasch eingetrocknet und später in einer einfachen Papierkapsel aufgehoben worden. Von diesem Blute wurde eine grössere Probe in oben beschriebener Weise mit Kohlensäure und Wasser behandelt. Es erfolgte nach und nach ein Auflösen der Blutfarbstoffe und des Blutalbumins, doch überaus langsam und unvollständig. Durch wiederholtes Wechseln des Wassers und durch häufiges Einleiten von Kohlensäure erreichte man schliesslich, dass das Wasser sich nicht mehr färbte, während der unlösliche aufgequollene Rückstand eine hellere, braune Farbe angenommen hatte. Proben dieses Rückstandes unter dem Mikroskop betrachtet gaben das deutlichste Bild der unveränderten Blutkörperchen, die theils frei herumlagen, theils und zwar vorzüglich sich noch in der bekannten Form der geldrollenähnlichen Aneinanderreihung zeigten. Diese Formen traten noch entschieden deutlicher hervor, als eine Probe nach dem Austrocknen mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde.

Aus diesem Rückstande konnten mit Aether nur minimale Spuren von Cholesterin ausgeschüttelt werden. Als aber darauf zum Rückstande einige Tropfen einer schwachen Kalilösung hinzugegeben wurden, so löste sich alles nach und nach vollständig mit dunkelbraunrother Farbe auf, und aus dieser Lösung konnte, durch Ausschüttelung mit Aether

und Abdampfung desselben, in deutlichster Weise das Cholesterin und seine Begleiter nachgewiesen werden.

Ein gleiches Resultat wurde in einem Versuche mit Schaafsblut erhalten, das vor zehn Jahren an der Luft eingetrocknet war. Hiernach gehören derartige Extractionsarbeiten zu den langweiligsten und zeitraubendsten, zumal man doch keine vollständige Trennung erreichen kann.

Die nach dem Abschluss der Aetherbehandlung rückständigen Blutzellen bilden eine weisse oder graue eiweissartige Masse, und betrachtet man eine Probe derselben unter Zusatz von Weinsäure unter dem Mikroskop, so erblickt man in einer amorphen Masse die sogenannten Lymphkörperchen mit ihren charakteristischen Granulationen eingelagert.

Wenn man aber durch die rückständige stark ätherhaltige Masse einen Strom gereinigter Kohlensäure längere Zeit hindurchleitet, so wird nicht allein der freie Aether verflüchtigt, sondern auch der aus dem Innern der Blutzellen, wodurch dieselben schwerer werden und im Wasser untersinken. Nimmt man jetzt eine Probe dieser Masse unter das Mikroskop nach Zusatz von concentrirter Weinsäure, so erkennt man überaus deutlich die Conturen der einzelnen Blutkörperchen und zwischen diesen die granulirten Zellen, verschieden an Grösse und Habitus[1]).

Behandelt man darauf eine derartige Blutkörperchenmasse mit verdünntem Ammoniak, so erfolgt erst eine gallertartige Aufquellung und später nach und nach eine Lösung

[1]) Die durch eine geeignete Behandlung der Blutzellen mit Aether hervorgerufenen Erscheinungen des Aufblähens sind mit denjenigen vollständig identisch, die ich in meinen Studien „über Milch" in Bezug der Milchzellen ausführlicher auseinandergesetzt habe.

Auf diese Thatsache, ebenso wie auf verschiedene andere, ähnliche Erscheinungen hin, glaube ich mich ganz im Allgemeinen dahin aussprechen zu müssen, dass die Erscheinung des Aufquellens in Aether allen thierischen Zellen zugeschrieben werden muss, während sie den pflanzlichen Zellen durchaus abgeht.

Belege für diesen Ausspruch hoffe ich bei einer anderen Gelegenheit in grösserer Ausführlichkeit vorlegen zu können.

der ganzen Masse. Diese Auflösung ist aber nur eine scheinbare. Verdünnt man nämlich dieselbe mit einem grossen Ueberschuss von Wasser und überlässt man dann alles in einem geschlossenen Gefäss der Ruhe, so findet man, dass sich nach und nach aus der Lösung eine überaus hyaline Gallerte abscheidet und zu Boden senkt. Diese Ausscheidung erfolgt, wie gesagt, langsam, doch immerhin kann man schliesslich die klare Flüssigkeit mit einem Heber abziehen, die Gallerte mit frischem Wasser wieder aufrühren, um sie später wieder abstehen zu lassen. In dieser Weise gelingt das Auswaschen der Gallerte vollständig, und schliesslich kann man sie in einer Platinschale eindampfen und trocknen, wo sie als eine dunkelgraue, hornartige Masse zurückbleibt. Oder man setzt zur Gallerte einige Tropfen Chloroform hinzu, um sie so vor allen ferneren Zersetzungen zu schützen. Untersucht man schliesslich eine derartig gereinigte Gallerte unter dem Mikroskop, so erkennt man in derselben die früheren Formen der Blutzellen und Lymphkörperchen, nur in einer noch hyalineren Form.

Eine Trennung eines derartigen Niederschlages von der Lösung dnrch eine einfache Filtration ausführen wollen, ist unmöglich, da die Poren des Filters ungemein rasch von der Gallerte vollständig verstopft werden.

Versetzt man die mit einem Heber klar abgezogene ammoniakalische Lösung mit Essigsäure bis zur deutlichen sauren Reaction, so stellt sich ein Niederschlag ein, der sich nach und nach absetzt, um später auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet zu werden. Wenn man die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit kocht, so stellt sich ein neuer Niederschlag ein, und nach Trennung desselben erhält man auf Zusatz einer Tanninlösung noch eine deutliche Fällung, die auf die Anwesenheit eines Peptons hinweist.

Fassen wir diese aufgeführten Erscheinungen und Thatsachen zusammen, so haben wir aus den Blutkörperchen nach der Behandlung mit Kohlensäure und mit Aether unter Anwendung von Ammoniak das Vorhandensein von nicht weniger als vier verschiedenen Proteïnkörpern in

mehr oder weniger charakteristischer Weise dargelegt und von einander getrennt, die in ihren Eigenschaften mit den Verbindungen der Milch zusammenfallen, die ich unter den Bezeichnungen: α-Caseïn, β-Caseïn, Albumin und Pepton aufgeführt habe.

Eine weitere, eingehendere Untersuchung dieser Proteïnkörper ist überaus wünschenswerth, und hoffentlich wird es mir vergönnt sein, im Herbst, mit dem Wiedereintritt der kühleren Witterung, wieder diese Versuche aufzunehmen und auszudehnen.

Wenn ich hier das Verhalten des frischen defibrinirten Blutes zur Kohlensäure in grösserer Ausführlichkeit erörtert habe, so lag dieses in Sonderheit im Interesse der physiologisch-chemischen Untersuchungen, die sich in neuester Zeit mit einem besonderen Eifer den speciellen Untersuchungen über die verschiedenen Formgebilde des Blutes zugewendet haben, die man, wie bekannt, neben den Blutkörperchen in jedem Blut mehr oder weniger leicht beobachten kann. Diese Formgebilde, die ich im Verlauf meiner Mittheilung einfach unter dem allgemeinen Namen der Lymphkörperchen zusammengefasst und auf deren Verschiedenheit unter einander ich nicht weiter hingewiesen habe, erfordern noch manche specielle Untersuchungen, bei denen die Anwendung von Kohlensäure von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein wird.

Kehren wir nach diesen Abschweifungen zur aufgeworfenen Frage zurück, so bestätigen alle aufgeführten Versuche meinen Ausspruch, dass die Blutkörperchen Zellen sind, die in ihrem Innern Eiweissstoffe, Farbstoffe und anorganische Verbindungen — als in Wasser leicht diffundirbare, — dagegen Cholesterin, Lecithin, Cerebrin und Spuren von Glyceriden, als nicht diffundirbare Substanzen einschliessen.

Diese Zellen sind in Alkohol unlöslich und daraus folgt, dass, wenn wir frisches, defibrinirtes Blut mit Alkohol im Ueberschuss versetzen, eine vollständige Fällung eintritt, so dass im Alkohol nur Spuren von organischen, wie anorganischen Verbindungen aufgelöst bleiben.

Wenn wir aber zur Fällung eines Blutes nicht absoluten Alkohol, sondern nur einen von 70° bis 80° Tr. anwenden, so erfolgt zuerst auch eine vollständige Fällung, doch wenn wir den Niederschlag unter häufigem Umschütteln eine längere Zeit hindurch mit dem Spiritus in Berührung lassen, so färbt sich dieser nach und nach mehr oder weniger roth. Ziehen wir darauf, nach dem Abstehen des Gerinsels, den Spiritus mit einem Heber ab, und geben auf den Rückstand neuen 70° Spiritus, so tingirt sich dieser nach gehörigem Umschütteln schon stärker.

Diese einfache Beobachtung und Thatsache bildete den Ausgangspunct meiner weiteren Blutuntersuchungen, zu welchen wir jetzt übergehen müssen.

Bearbeitung frischen defibrinirten Blutes mit Spiritus.

Frisches defibrinirtes Blut wird durch Leinen gelassen, in verschiedene grosse Flaschen vertheilt, mit Wasser im Verhältniss wie 5:1 vermischt, umgeschüttelt und nach einigen Minuten mit Spiritus (80° Tr.) im Ueberschuss versetzt und sorgfältig umgeschüttelt. Es erfolgt eine vollständige Fällung; nach einigem Schütteln aber färbt sich der Spiritus gelblich oder schwach roth. Jetzt lässt man den Inhalt der Flaschen abstehen und zieht schliesslich den ersten Spiritusauszug mit einem Heber ab. Auf den Rückstand giebt man frischen Spiritus (70° Tr.) und schüttelt Alles tüchtig und zu verschiedenen Malen um. Der Spiritus färbt sich und zwar intensiver als früher. Wenn man nach wiederholtem Umschütteln und Abstehen keine weitere Zunahme der Tingirung des Spiritus bemerkt, so lässt man den Niederschlag wieder sich vollständig absetzen und zieht den zweiten Spiritusauszug ab. In dieser Weise setzt man das Extrahiren des Blutgerinsels fort und wird dabei bemerken, dass die nächst folgenden Auszüge stärker, die späteren dagegen wieder schwächer und schwächer tingirt erscheinen. Wenn schliesslich eine grössere Probe eines solchen Spiritusauszuges nach dem Abdampfen im Wasserbade nur einen unbedeutenden, dunkel gefärbten, Rückstand

hinterlässt, so kann man die Spiritusausschüttelung des Blutgerinsels als abgeschlossen ansehen.

Die so gewonnenen, verschiedenen Spiritusauszüge werden nach einer Filtration der Destillation unterworten, wobei man aber die ersten Auszüge zusammen, getrennt von den späteren, nehmen muss. Bei der Destillation, zu der man am besten eine grosse Zinnblase verwendet, geht der Spiritus farblos über; nur muss man bei der Destillation der ersten Auszüge vorsichtig sein, da die in der Blase rückständige Masse überaus stark schäumt und leicht übergeht. Desswegen ist es vorzuziehen, in diesen Fällen die Destillation früher zu unterbrechen, und die letzten Antheile von Spiritus durch ein weiteres Abdampfen der Lösungen in grossen Porcellanschalen auf dem Wasserbade zu vertreiben.

Wenn man zu diesen Versuchen Pferde- oder Ochsenblut genommen hat, so besitzen die, in der Destillirblase rückständigen Lösungen der ersten Auszüge eine stark dunkelbraune oder grüne Farbe, auf deren Oberfläche grosse, fettartige, dunkelgrün gefärbte Massen herumschwimmen, oder an den Wänden der Blase wie Fett anhaften. Dabei verbreiten diese Lösungen einen eigenthümlichen, starken Geruch nach frisch getrocknetem Gras, somit nach Futter, und erinnern überaus an ähnliche Spiritusauszüge aus Pflanzen, vorzüglich aus Conferven, die ich zu verschiedenen Zeiten auch derartig extrahirt habe.

Die späteren Auszüge lassen sich vollständig abdestilliren und geben stark dunkelrothbraun tingirte Lösungen, aus welchen sich beim Stehen, Spuren eines schwarzen, krystallinischen Pulvers abscheiden.

Ebenso wie man die ersten und späteren Spiritusauszüge getrennt der Destillation unterwirft, so werden auch die rückständigen Lösungen getrennt mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Der Aether färbt sich sehr stark, wird abgezogen und mit neuen Portionen von Aether die Ausschüttelung so lange fortgesetzt, bis der Aether beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlässt.

Die Aetherauszüge werden in bekannter Weise destil-

lirt und hinterlassen schliesslich den sogenannten Aetherrückstand.

Die mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Lösungen werden erst bei sehr gelinder Wärme, später aber im Wasserbade abgedampft und liefern den Wasserauszug.

Nach Abschluss der Spiritusausschüttelungen behandelt man den dunkel gefärbten Blutrückstand wieder mit Spiritus, der mit starkem Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt war. Die Einwirkung ist eine augenblickliche. Der Spiritus färbt sich dunkelroth, und wenn man nach einigem Umschütteln das Gemenge der Ruhe überlässt, so erfolgt ziemlich rasch eine Trennung des Ungelösten von der stark tingirten Lösung, die mit einem Heber abgezogen werden kann. Der Rückstand wird wieder mit ammoniakalischem Spiritus behandelt und im Verhältniss als die Auflösung des Farbstoffes erfolgt, nehmen die Lösungen erst an Färbung zu, später wiederum ab, und schliesslich erhält man stark braunroth gefärbte Auszüge, die aber beim Eindampfen nur Spuren eines Rückstandes hinterlassen. In demselben Verhältniss wird auch die Färbung des Gerinsels eine hellere und diese beiden Erscheinungen zeigen an, dass man die Extraction mit ammoniakalischem Spiritus als beendigt ansehen kann, zumal noch bei einer Verarbeitung von grösseren Blutquantitäten, wobei es sich einzig und allein um die Darstellung grösserer Quantitäten der einzelnen Extractionsproducte handelt.

Die successiven ammoniakalischen Spiritusauszüge werden filtrirt und wie die früheren der Destillation unterworfen, bis aller Spiritus vollständig übergegangen ist. Darauf lässt man die Blase erkalten und als Rückstand erhält man eine dunkel tingirte Lösung, die sich vollständig von einem, compact am Boden der Blase anliegenden, dunkel indigo-blau gefärbten Bodensatz abgiessen lässt. Diese Lösung zeigt dieselben Eigenschaften wie die der letzten Spiritusauszüge, so dass sie mit denselben zusammen genommen werden kann.

Den Bodensatz in der Blase rührt man darauf mit Wasser auf und spült ihn in ein Becherglas hinein, um ihn

wieder sich absetzen zu lassen. Das Abstehen erfolgt langsam, doch schliesslich so vollständig, dass man das Waschwasser wieder abgiessen kann. Ein derartiges Auswaschen wiederholt man so oft, bis das Wasser vollständig farblos bleibt. Darauf wäscht man den Niederschlag noch mit Alkohol und Aether aus, um kleinere Beimengungen von von Fett und anderen Substanzen zu entfernen. Schliesslich trocknet man den Rückstand — den krystallinischen Farbstoff — erst an der Luft und dann im Trockenschrank bei 100°.

Alle die Operationen erfordern Zeit und Geduld, zumal da sich die fein krystallinische Verbindung überaus langsam absetzt. Durch Filtration erreicht man nur noch schwerer das Ziel, da die Krystalle sich überaus fest am Papier ansetzen und die Poren desselben vollständig verstopfen.

Den nach der Behandlung mit ammoniakalischem Spiritus unlöslichen Rückstand, — das Blut-Albumin, — giebt man schliesslich auf Leinen, presst ihn aus und trocknet ihn an der Luft zwischen Papier. Dieses Blut-Albumin bildet im trockenen Zustande ein lockeres, leichtes Pulver von hellgelblicher bis bräunlicher Farbe, je nachdem der Farbstoff mehr oder weniger vollständig ausgezogen worden war. Mit Wasser lässt er sich nur sehr schwer anfeuchten, dazu ist ein häufiges Umrühren und Erwärmen bis auf + 60° C. erforderlich. Alsdann erfolgt ein Erweichen und ein Aufquellen. Filtrirt man schliesslich das Wasser ab, so kann man in demselben mit einer Tanninlösung Spuren von leimartigen Substanzen und durch eine Barytlösung die Gegenwart von schwefelsauren Salzen nachweisen. Trocknet man den Rückstand nach der Behandlung mit Wasser, so erhält man eine dunkelbraune hornartige Masse.

Unter Einhaltung dieses Ganges der Bearbeitung sind zu verschiedenen Zeiten, nicht allein grössere Quantitäten von Pferde-, Ochsen- oder Truthahnblut, zur Darstellung der einzelnen Gruppen, verarbeitet worden, sondern ebenso auch, nur noch unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmassregeln und kleiner Handgriffe, die sich im Verlauf der Arbeit von selbst als nöthig herausstellten, quantitative Ana-

lysen von frischem defibrinirtem Blute ausgeführt worden, die wir hier gleich folgen lassen.

Drei verschiedene Proben von Ochsenblut gaben:

	I.	II.	III.
Aetherrückstand	0,33 %	0,23 %	0,45 %
Wasserauszug	1,48 „	2,35 „	1,19 „
Krystallinischen Farbstoff		0,43 „	0,53 „
Blutalbumin	14,36 „	20,00 „	18,26 „
	16,17 %	23,01 %	20,43 %

Zur Controlle obiger Zahlen wurden gleichzeitig bestimmte Quantitäten dieser Blutproben unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und Chlorcalcium abgedampft und ausgetrocknet. Es ergaben sich:

Rückstand	15,15	18,56	21,36
Wasser	84,85	81,44	78,64
	100,00	100,00	100,00

Resultate, die hinreichend gut mit den Summen obiger Einzelbestimmungen übereinstimmen.

Die in der Analyse III verzeichneten Quantitäten der einzelnen Gruppen wurden darauf noch einer weiteren näheren Untersuchung unterworfen. Hierbei ergaben sich in dem 0,45 % Aetherrückstand:

Cholesterin	0,32 %
Fett	0,08 „
Lecithin, Cerebrin	0,11 „

Der Wasserauszug = 1,19 % wurde im Platintiegel unter Zutritt der Luft verbrannt und ausgeglüht, unter Hinterlassung von 0,75 % einer stark alkalisch reagirenden Asche, die sich fast vollständig in Wasser auflöste. In dieser Lösung konnten darauf, ausser Kali und Natron, noch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Chlor nachgewiesen werden.

Der krystallinische Farbstoff = 0,53 %, von reiner indigoblauer Farbe, war in Wasser vollständig unlöslich, in verdünntem Ammoniak sehr schwer löslich, in starkem Ammoniak dagegen leicht und vollständig löslich mit dunkelbrauner Farbe. Es wurden 0,116 Grm. dieses Farbstoffes

nach dem Auflösen in Ammoniak in einem tarirten Platintiegel wieder eingedampft, bei 100° getrocknet und gaben 0,115 Grm. Das Gewicht dieses Rückstandes blieb dasselbe, als der Farbstoff wieder in Ammoniak aufgelöst und wieder abgedampft wurde. Darauf wurde der Farbstoff wieder in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und dann in der Siedhitze mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Es erfolgte augenblicklich eine vollständige Fällung des Farbstoffes, so dass nach dem Abstehen des Niederschlages die Flüssigkeit farblos war. Der Niederschlag wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und schliesslich dem Gewichte nach = 0,112 Grm. bestimmt.

Das Filtrat wurde erst in einer Platinschale eingedampft, darauf in einem Platintiegel zur Trockne gebracht, wo nur Spuren eines Rückstandes blieben, der nach dem Glühen eine weisse Asche = 0,0035 Grm. hinterliess, in der Spuren von Kieselsäure, Phosphorsäure und Kalkerde nachgewiesen werden konnten. — Der Farbstoff gab schliesslich beim Glühen 9,48 % einer stark rothgefärbten Asche, in der 7,10 % phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd mit Spuren von Kalkerde und Kieselsäure enthalten waren.

In gleicher Weise wurden zwei Proben Truthahnblut untersucht und folgende Resultate erhalten:

	I.	II.
Aetherrückstand	0,58 %	0,47 %
Wasserauszug { durch Spiritus	1,49 „	1,77 „
Wasserauszug { durch ammoniak. Spiritus	0,24 „	0,36 „
Krystallinischer Farbstoff	0,20 „	0,48 „
Blutalbumin	13,91 „	96,92 „
Wasser	83,58 „	
	100,00	100,00

Zu diesen Resultaten müssen wir noch hinzufügen, dass zur Analyse I. 15,670 Grm. frischen Blutes genommen worden waren, die viermal hintereinander mit je 500 Ccm. Spiritus (70° Tr.) ausgeschüttelt wurden. Die ersten zwei Auszüge, die bräunlichroth tingirt waren, blieben während acht Tage stehen und in Folge davon hatten sich in der Lösung einzelne nadelförmige Krystalle ausgeschieden, doch

leider nur in so geringer Quantität, dass sie weiter nicht berücksichtigt werden konnten. Nur das Factum wurde verzeichnet.

Nach der Extraction mit Spiritus wurde der dunkel gefärbte Rückstand dreimal mit ammoniakalischem Spiritus ausgezogen.

Zur Analyse II. waren 28,783 Grm. Blut genommen; die Behandlung mit je 500 Ccm. Spiritus wurde sechsmal und ebenso später mit ammoniakalischem Spiritus achtmal wiederholt.

Schliesslich haben wir noch einen Versuch mit Pferdeblut aufzuführen.

Ganz frisches Pferdeblut (spec. Gew. = 1,0554 bei + 12° C.) wurde in verschiedenen graduirten Cylindern bei einer Temperatur von + 1° bis + 4° C. zum Abstehen hingestellt. Nach 24 Stunden ergaben sich aus 100 Ccm. Blut:

38,88	Ccm.	Blutkörperchen
39,00	„	„
40,45	„	„
40,50	„	„
Mittel 39,70	Ccm.	Blutkörperchen.

Das Plasma, von rein gelber Farbe, mit starker alkalischer Reaction, zeigte das spec. Gew. = 1,0408.

In einem anderen Versuch blieb das Glas 48 Stunden lang stehen und darauf ergaben sich:

56,0	Ccm.	Plasma
3,0	„	Lymphkörperchen
41,0	„	Blutkörperchen.

54,0 Ccm. des Plasma konnten mit einem Heber abgezogen werden, worauf der Rückstand = 46,0 Ccm., in oben angegebener Weise, erst mit Spiritus und später mit ammoniakalischem Spiritus behandelt wurde. Die gewonnenen Quantitäten ergaben:

Aetherrückstand Wasserauszug	1,302	Grm.	oder	2,83 %
Krystallinischer Farbstoff	0,252	„	„	0,54 „
Blutalbumin	14,372	„	„	31,24 „
Wasser	30,074	„	„	65,39 „
	46,0			100,00

Das rückständige Blutalbumin war noch stark tingirt und um eine richtige Vorstellung über die Quantität von Farbstoff, die in dem Rückstand noch enthalten war, zu bekommen, wurde das rückständige Blutalbumin in einem tarirten Platintiegel verkohlt und verbrannt. Es hinterblieb eine Asche aus reinem Eisenoxyd = 0,066 Grm. Nehmen wir nun an, dass der krystallinische Blutfarbstoff nach dem Verbrennen 12,4 pCt. Eisenoxyd hinterlässt, so folgt daraus, dass in dem Rückstande noch 0,53 pCt. Grm. Blutfarbstoff enthalten waren und wir somit durch die Behandlung nur ein Drittel des ganzen Farbstoffgehaltes ausgezogen hatten.

Dieses überaus ungünstige Resultat lässt sich dadurch erklären, dass die 46 Ccm. Blutkörperchenmasse direct mit einem 70° Spiritus niedergeschlagen worden waren. Dieses war ein Versehen, denn man hätte vorher die dicke Blutmasse erst mit 50 Ccm. Wasser vermischen und umschütteln müssen, wodurch die Zellen der Blutkörperchen in einen mehr hyalinen Zustand übergeführt worden wären und in Folge wovon die Blutfarbstoffe aus den Zellen in's Wasser hätten hindurchdiffundiren können.

Die 54 Ccm. Plasma wurden in gleicher Weise dreimal mit Spiritus und später dreimal mit ammoniakalischem Spiritus ausgezogen. Diese Lösungen, wie oben auseinandergesetzt, weiter bearbeitet, gaben:

Aetherrückstand	0,120	Grm.	oder	0,22 %
Wasserauszug	0,726	„	„	1,34 „
Blutalbumin	18,994	„	„	35,18 „
Wasser				63,26 „
				100,00

Alle diese beschriebenen Versuche, ausgeführt mit kleinen Quantitäten von Blut, lieferten selbstverständlicher Weise nur kleine Quantitäten der drei verschiedenen Rückstände, die durchaus nicht hinreichend waren, um eingehendere, genauere Untersuchungen derselben vornehmen zu können. Wollte ich aber mit Erfolg auf dem eingeschlagenen Wege der Untersuchungen fortschreiten, so mussten grössere Mengen jener Rückstände geschafft werden, und zwar dadurch, dass grössere Quantitäten frischen Blutes in Verarbeitung ge-

nommen wurden. Dieses war keine leichte Aufgabe, da die Ausführung und Durchführung derselben nicht allein mit manchen practischen Schwierigkeiten für ein kleines Laboratorium, sondern auch mit einem nicht geringen Aufwand von Zeit, Kraft und Mitteln verbunden war.

Um ein deutliches Bild einer solchen Bearbeitung von Blut zu geben, lasse ich hier zwei Beispiele folgen.

Versuch mit Pferdeblut.

2280 Ccm. Blut gaben nach 24 stündigem Abstehen 1210 Ccm. Plasma und 1070 Ccm. Blutkörperchenmasse.

Das Plasma, stark alkalisch, gelbröthlich gefärbt, gab vor der Spalte des Spectralapparates die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Das spec. Gew. bei + 12° C. = 1,0285. Durch Abdampfen unter der Luftpumpe wurden 9,29 pCt. eines rotbraunen Rückstandes erhalten.

1100 Ccm. Plasma wurden mit 10 Lit. Spiritus (75° Tr.) versetzt. Es stellte sich augenblicklich ein blendend weisser, voluminöser Niederschlag ein, während der Spiritus sich nur schwach gelblich tingirte. Die Extraction mit Spiritus wurde noch dreimal wiederholt und alle Auszüge nach einer Filtration zusammen in einer Destillirblase abdestillirt. — Die rückständige wässrige Lösung, von stark alkalischer Reaction, verbreitete einen starken Geruch nach kräftiger Bouillon.

Die rückständige Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug gab bei hinreichender Concentration ein deutliches Spectrum des sog. reducirten Hämatins (Preyer, Tafel I, Spectrum 11).

Die wässrige Lösung von dunkelbrauner Farbe und starker alkalischer Reaction gab kein Spectrum.

Eine Probe der dunkelrothen Blutkörperchenmasse gab nach dem Austrocknen unter der Luftpumpe 33,52 pCt. eines festen Rückstandes, der sich später vollständig in Wasser auflöste.

1065 Ccm. dieser Blutkörperchen wurden in einer grossen Flasche mit 1000 Ccm. Wasser vermischt und nach einiger Zeit mit 7 Lit. Spiritus (80° Tr.) gefällt.

Die vier ersten Spiritusauszüge wurden zusammen der Destillation unterworfen, wobei sich zum Schluss ein überaus starkes Schäumen einstellte, so dass schliesslich die letzten Antheile von Spiritus durch ein ferneres Abdampfen in einer Porcellanschale entfernt werden mussten. Die rückständige trübe Lösung wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, der sich stark färbte, und darauf im tarirten Platintiegel eingedampft. Der bei 110° getrocknete, dunkel gefärbte Rückstand = 8,40 Grm., war in Wasser vollständig löslich.

Aus dieser Lösung wurde der Farbstoff durch Essigsäure gefällt; er betrug nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° 0,24 Grm. Beim Glühen gab dieser Farbstoff eine Asche, in der Kalkerde, Phosphorsäure und Eisenoxyd nachgewiesen werden konnten. Die vom ausgefällten Farbstoff abfiltrirte Lösung von gelblicher Farbe gab nach dem Abdampfen und Glühen 4,83 Grm. Asche, die stark alkalisch reagirte und in welcher Alkalien mit Spuren von Kalkerde, Chlor und Schwefelsäure enthalten waren.

Die folgenden vier Spiritusauszüge wurden ebenso zusammen verarbeitet. Bei der Destillation stellte sich zum Schluss ein starkes Schäumen ein. Die Aetherausschüttelungen waren unbedeutend tingirt. Aus der stark concentrirten wässrigen Lösung schieden sich in der Ruhe Spuren eines schwarzen krystallinischen Pulvers ab, doch zu geringe, um weiter untersucht werden zu können. Nach dem Abdampfen und Trocknen wurden 2,49 Grm. eines Rückstandes erhalten, der in Wasser leicht und vollständig löslich war. Durch Essigsäure wurde aus der Lösung 1,05 Grm. Farbstoff gefällt. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und Glühen 0,95 Grm. Asche, in der ausser Alkalien nur noch Spuren von Kalkerde, Chlor und Schwefelsäure nachzuweisen waren. Somit bestand dieser Rückstand aus:

42,1 % Farbstoff
38,1 „ Asche.

Der Farbstoff, in Ammoniak aufgelöst und wieder abgedampft, gab dasselbe Gewicht. Durch Glühen wurden in demselben gefunden:

91,05 % organische Substanz
8,95 „ Rückstand,

der nicht alkalisch reagirte. Die fernere Analyse dieses Rückstandes führte zur folgenden Zusammensetzung:

Eisenoxyd	55,0 %
Phosphorsäure	20,0 „
Kieselsäure	19,4 „

Die folgenden vier Spiritusauszüge gaben nach der Destillation eine wässrige Lösung, die nicht mehr schäumte und aus welcher durch Aether nur Spuren ausgezogen werden konnten. Nach vollständigem Eindampfen und Trocknen der Auszüge wurden 1,343 Grm. eines Rückstandes erhalten, der

0,628 Grm. oder 46,8 % Farbstoff und
0,392 „ „ 29,2 „ feuerfeste Asche

enthielt. In dieser Asche konnten ausser Alkalien nur noch Spuren von Kalkerde, Chlor und Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Die folgenden acht Spiritusauszüge lieferten dieselben Erscheinungen. Als Rückstand ergaben sich 3,0 Grm., in welchen

50,5 % Farbstoff
33,2 „ Asche

gefunden wurden. In der Asche konnten ausser Natron mit Spuren von Kali noch

6,0 % Kalkerde
1,7 „ Schwefelsäure
2,4 „ Chlor

bestimmt werden.

Der Farbstoff wiederum bestand aus:

90,35 % organischer Substanz
9,65 „ Asche;

letztere hatte folgende Zusammensetzung:

79,3 % Eisenoxyd
10,3 „ Phosphorsäure
10,3 „ Kieselsäure.

Die folgenden vier Auszüge gaben nach der Destillation und nach dem Abdampfen nur 0,70 Grm. Rückstand, der bis auf Spuren eines feinen krystallinischen Pulvers in Wasser vollständig löslich war.

Aus dieser Lösung wurden durch Fällung mit Essigsäure nur 0,35 Grm. Farbstoff erhalten.

Die Behandlung des Blutes mit Spiritus sah ich jetzt als abgeschlossen an; das Unlösliche wurde auf Leinen gegeben, ausgepresst und die so erhaltenen Lösungen den Auszügen hinzugegeben.

Darauf wurden die rückständigen Blutkörperchen zwölfmal mit ammoniakalischem Spiritus ausgeschüttelt und die Auszüge weiter in oben angegebener Weise verarbeitet. Es wurde erhalten aus den

ersten sechs Auszügen	2,335	Grm.	kryst.	Farbstoff
folgenden drei Auszügen	0,495	„	„	„
letzten drei Auszügen	0,580	„	„	„
	3,410			

Hier ist noch zu erwähnen, dass die nach Ausscheidung krystallinischen Farbstoffes rückständigen, schwach tingirten Lösungen zur weiteren Bearbeitung den letzten Spiritusauszügen hinzugefügt wurden.

Nach Abschluss der Extraction des Blutes mit ammoniakalischem Spiritus wurde eine kleine Portion des Rückstandes erst an der Luft, dann bei 100° getrocknet und darauf auf den Aschengehalt hin untersucht. Es ergaben sich 0,38 pCt. einer nicht alkalisch reagirenden Asche, in der ausser Eisenoxyd nur Spuren von Phosphorsäure und Kalkerde nachzuweisen waren.

Von dem krystallischen Farbstoff wurde schliesslich eine Aschenbestimmung ausgeführt, wobei 1,532 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz 0,191 Grm. oder 12,46 pCt. Asche gaben, in der ausser Eisenoxyd nur minimale Spuren von Kali, Kalkerde, Phosphorsäure und Kieselsäure nachgewiesen werden konnten.

Stellen wir jetzt noch einmal in übersichtlicher Weise die gewonnenen Quantitäten der einzelnen Rüskstände und Farbstoffe zusammen, so haben wir aus 1065 Ccm. Blutkörperchen bei 24maliger Behandlung mit Spiritus erhalten:

Rückstand.	Farbstoff.
8,40 Grm.	0,24 Grm.
2,49 „	1,05 „
1,34 „	0,63 „
3,00 „	1,50 „
0,70 „	0,35 „
15,93 Grm.	3,77 Grm.

und

3,410 Grm. krystallinischen Farbstoff.

Demnach aus 100 Ccm. Blutkörperchenmasse:

Wasserauszug	1,49 Grm.
Farbstoff	0,35 „
Krystallinischer Farbstoff	0,32 „

oder aus 100 Ccm. Pferdeblut:

Wasserauszug	0,69 Grm.
Farbstoff	0,16 „
Krystallinischer Farbstoff	0,14 „

Nehmen wir nach den Angaben von Preyer an, dass das Pferdeblut 0,048% Eisen oder 0,068% Eisenoxyd, und dass nach der oben aufgeführten Aschenbestimmung im krystallinischen Farbstoff 12,46% Eisenoxyd enthalten sind, so hätten wir nach der Berechnung 0,54% Blutfarbstoff gewinnen sollen, während der Versuch nur 0,30% ergab. Danach waren im rückständigen Blutgerinnsel noch 0,24%, oder fast die Hälfte des Blutfarbstoffes zurückgeblieben.

Dieses Resultat müssen wir gewiss als ein sehr ungünstiges bezeichnen, zumal wenn wir dabei berücksichtigen, dass sich die Bearbeitung dieser Quantität von Pferdeblut vom Monat September bis Ende December hin verzog.

Versuch mit Ochsenblut.

4000 Ccm. Ochsenblut wurden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, umgeschüttelt und nach Verlauf einer Stunde auf vier Flaschen: *A*, *B*, *C*, *D* von je 15 Lit. Inhalt vertheilt, sodass in jede Flasche 2 Lit. Blutflüssigkeit kamen, die darauf mit 12 Lit. Spiritus (80° Tr.) gefüllt wurden. Der Inhalt der Flaschen wurde während 48 Stunden häufig umgeschüttelt, dann abstehen gelassen. Die klaren Spirituszüge von allen vier Flaschen mit einem Heber abgezogen,

filtrirt, destillirt und das Destillat wieder auf den Blutrückstand aufgegeben. In dieser Weise wurde der Inhalt einer jeden Flasche viermal mit Spiritus extrahirt und darauf zur Behandlung mit ammoniakalischem Spiritus übergegangen. In dieser Absicht wurde die Flasche *A* mit ammoniakalischem Spiritus aufgefüllt, umgeschüttelt und nach 24 Stunden die noch nicht ganz klare, aber überaus dunkel tingirte Lösung mit einem Heber in die Flasche *B* übergezogen. Die Flasche *B* umgeschüttelt und nach 24 Stunden die noch stärker tingirte Lösung in die Flasche *C* übergeführt, und aus dieser, wiederum nach 24 Stunden, in die Flasche *D* gegeben und aus dieser nach vollständigem Abstehen in eine besondere Flasche übergezogen.

Inzwischen war schon der Rückstand in der Flasche *A* mit frischem ammoniakalischem Spiritus behandelt worden, so dass die successive Extraction des auf vier Flaschen vertheilten Blutes ohne Unterbrechung, gleichsam in fabrikmässiger Weise, durchgeführt werden konnte. So wurden sechs Auszüge aus jeder Flasche gemacht, die später filtrirt und je zwei zusammen weiter verarbeitet wurden.

Schliesslich wurden die mehr oder weniger stark bräunlich gefärbten Blutalbuminmassen auf grossen Leinenfiltern gesammelt und ausgepresst.

Wenngleich bei diesem Gange der Verarbeitung grösserer Blutmengen auch nicht der ganze Gehalt an krystallinischem Blutfarbstoff gewonnen wurde, so war es doch immer möglich, grössere Quantitäten desselben darzustellen, so dass ich schliesslich über 200 Grm. des reinen krystallinischen Farbstoffes verfügen konnte, der beim Glühen im Platintiegel 12,6 % Asche hinterliess, die aus Eisenoxyd mit minimalen Spuren von Phosphorsäure, Kieselsäure und Kalkerde bestand.

Versucht man die Bearbeitung des Blutgerinnsels in der Weise abzukürzen, dass man gleich nach der ersten Fällung mit Spiritus zur Anwendung des ammoniakalischen Spiritus übergeht, so erhält man dieselben Resultate, doch nur mit dem Unterschiede und der Unbequemlichkeit, dass der aus den Auszügen bei der späteren Destillation sich ausscheidende krystallinische Farbstoff mehr oder weniger stark durch die

in Aether löslichen Substanzen verunreinigt zurückbleibt. Um diese Beimengungen zu entfernen ist deshalb eine mehrfache Ausschüttelung des Farbstoffes mit Aether erforderlich, eine Operation, die viel Zeit in Anspruch nimmt und deswegen so viel als möglich umgangen werden muss.

Wenn es sich bei der Bearbeitung grosser Blutmengen nur um die Darstellung jener drei genannten Auszüge handelt, so ist es am einfachsten und zugleich am vortheilhaftesten, zum Schluss aus den rückständigen Blutalbuminmassen den ammoniakalischen Spiritus im Wasserbade abzudestilliren. Hierbei erleidet man den geringsten Verlust an Spiritus und gewinnt Zeit. Der Spiritus destillirt leicht über und in der Blase bleibt eine schwammige bräunliche Masse als Rückstand nach, oder, wenn man die Blutalbuminmassen mit Wasser aus den Flaschen nachspülen musste, eine ganz dunkelbraune dicke Masse, die man, da sie kein weiteres Interesse hat, wegwerfen kann.

Gestützt auf die oben zusammengestellten quantitativen Blutanalysen, ebenso wie auf die soeben umständlicher auseinandergesetzten Thatsachen und Erscheinungen, die sich bei der Bearbeitung grösserer Mengen frischen Blutes herausstellten, folgere ich, dass aus den Blutkörperchen, je nach den Lösungsmitteln, drei verschiedene Gruppen von Verbindungen extrahirt werden können. Eine jede dieser Gruppen charakterisirt sich durch ihr bestimmtes Verhalten zu den Lösungsmitteln Aether, Wasser, Alkohol, und durch den Gehalt an Farbstoff, der sich nicht allein durch seine Farbe, sondern auch durch die Einwirkung auf's Licht vor der Spalte des Spectralapparates erkennen lässt.

Betrachten wir jetzt die einzelnen Gruppen, so wäre zu ihrer näheren Characteristik noch Folgendes hervorzuheben.

Erste Gruppe: Aetherrückstand.

Dieser Rückstand bildet bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine mehr oder weniger stark braun gefärbte Masse, hin und wieder deutlich krystallinisch, doch in den meisten Fällen nur seifenartig. Beim Erwärmen schmilzt die Masse, bei höherer Temperatur erfolgt Verbrennung unter Verbrei-

tung eines starken Geruchs nach brennendem Fett und nach Acroleïn. Schliesslich bleibt eine schwer, oder richtiger, unverbrennliche Kohle nach, aus der man durch Salpetersäure Spuren von Phosphorsäure ausziehen kann, bei völliger Abwesenheit von Eisenoxyd.

Dieser Rückstand ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, und die Lösung zeigt bei hinreichender Concentration einen deutlichen Absorptionsstreifen in Roth; folglich enthält diese Lösung eine derartige Verbindung, die wir zu den Blutfarbstoffen zählen müssen. Die Abscheidung des Farbstoffes, ebenso wie dessen Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht worden.

Ausser diesem Farbstoff finden wir in dem Aetherrückstande noch Cholesterin, Lecithin, Cerebrin, Glyceride, somit dieselben Verbindungen, die ich oben als die Bestandtheile der Blutzellen bezeichnete, die sich durch ein überaus geringes Diffundirvermögen characterisirten.

Zweite Gruppe: Wasserauszug.

Diese Auszüge hinterlassen nach dem Abdampfen im Wasserbade eine dunkel gefärbte, amorphe Masse, die überaus leicht löslich in Wasser und in Alkohol ist. In Aether ist sie dagegen schwer löslich und wenn man eine solche Lösung mit Wasser versetzt und schüttelt, so entfärbt sich der Aether vollständig und hinterlässt beim Abdampfen keinen Rückstand.

Die Lösungen in Wasser zeigen eine schwach alkalische Reaction, sind überaus stark tingirt und geben vor der Spalte des Spectralapparates einen überaus starken Absorptionsstreifen, der mit demjenigen übereinstimmt, den Preyer als das Spectrum der Sauerstoffhämatinalkali[1]) verzeichnet hat.

Die Auflösungen in Wasser werden bei gewöhnlicher Temperatur weder durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder von Sublimat getrübt oder gefällt; beim Kochen erfolgt aber vollständige Fällung des Farbstoffes. Ferrocyankalium giebt keine Fällung.

---

[1]) Preyer, a. a. O. S. 235 und Tafel II, Spectrum 9, 10, 11.

Auf Zusatz einer Säure, wie Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, erfolgt in der Kälte, noch besser beim Kochen, vollständige Ausscheidung des Farbstoffes in Form eines voluminösen, dunkel gefärbten Niederschlages, der sich leicht ausscheidet und durch Abstehen und Decantiren ausgewaschen werden kann. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit erscheint entweder schwach gelblich tingirt oder auch farblos.

Der durch Säuren gefällte Farbstoff bildet nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und nach dem Austrocknen eine dunkle, amorphe Masse, die in verdünnten Alkalien und deren Verbindungen mit Kohlensäure überaus leicht löslich ist. Bei diesen Auflösungen findet keine Abspaltung und Entwickelung von Ammoniak oder dem ähnlichen Verbindungen statt. Erst wenn man solche Lösungen längere Zeit kocht, stellt sich eine schwache Ammoniakentwickelung ein.

Dieser Farbstoff ist überaus leicht löslich in Ammoniak und wird aus derartigen Lösungen, wie wir das schon oben gesehen haben, durch Abdampfen im Platintiegel unverändert, dem früheren Gewichte nach, wieder erhalten. Dieser Farbstoff giebt keine Häminkrystalle. Beim Glühen im Platintiegel verkohlt er ohne Aufblähung und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle, die eine durch Eisenoxyd roth gefärbte, mehr oder weniger stark alkalisch reagirende Asche giebt. Die chemische Analyse solcher Aschen habe ich schon oben aufgeführt und aus derselben ersehen, dass

100 Farbstoff gaben	8,95	9,65 Asche,

in welcher wiederum enthalten waren

Eisenoxyd	55,0 %	79,3 %
Phosphorsäure	20,0 „	10,3 „
Kieselsäure	19,4 „	10,3 „
	94,4 %	99,9 %

Bei der Verarbeitung eines anderen grösseren Blutquantums wurde ein solcher Farbstoff erhalten, der nach dem Trocknen bei 100° 13,71 % einer alkalisch reagirenden Asche gab, in der bestimmt werden konnten:

Eisenoxyd	61,2 %
Phosphorsäure	12,9 „
Kieselsäure	19,3 „
	93,4 %

Derartige Zusammensetzungen von Aschen aus dem amorphen Blutfarbstoff erscheinen auf den ersten Blick als überaus unwahrscheinlich, zumal in Bezug des beständigen Auftretens der Kieselsäure, die man als zufällige Verunreinigung und Beimengung, aus den Glasgefässen herstammend, annehmen möchte. Um hierüber eine möglichst sichere Gewissheit zu erhalten, wurden verschiedene specielle Versuche unternommen, die aber die früheren Resultate bestätigten, so dass die Kieselsäure, ebenso wie die Phosphorsäure, einen constanten Bestandtheil der Asche solcher Farbstoffe ausmacht.

Die Elementaranalyse dieser Farbstoffe ergab folgende Resultate:

	II.		III.	
Kohlenstoff	62,56 %	62,53 %	55,76	54,68
Wasserstoff	7,00 „	6,60 „	4,83	5,82
Asche	5,73 „	5,80 „	7,31	7,59

Alle diese Analysen zeigen in schlagendster Weise, dass man es hier mit keiner reinen Substanz, sondern mit Gemengen von verschiedenen Verbindungen zu thun hat, deren Trennung von einander, wegen Mangel am nöthigen Material, bisher noch nicht versucht werden konnte.

Fasse ich alle hier soeben mitgetheilten Thatsachen und Erscheinungen über den Farbstoff zusammen, so muss ich ihn als eine schwache Säure ansehen, die im Blut, entweder an Natron oder an eine organische Base gebunden, enthalten ist. Darauf hin führe ich von jetzt diesen amorphen Farbstoff der zweiten Gruppe unter dem Namen Hämatinsäure in der Wissenschaft ein.

Dritte Gruppe: Krystallinischer Farbstoff.

Diese Gruppe wird, wie wir schon oben gesehen haben, nur durch einen Farbstoff repräsentirt, der sich während der Destillation der ammoniakalischen Spiritusauszüge als fein krystallinisches, indigoblau gefärbtes Pulver absetzt. Die vollständige Unlöslichkeit desselben in Wasser, Alkohol, Aether oder verdünnten Säuren, sowie die Schwerlöslichkeit desselben in verdünntem Ammoniak gewähren ein sicheres

Mittel, diesen Farbstoff in reinem Zustand darzustellen. Doch über den Grad der Reinheit kann man sich nur durch eine Aschenbestimmung und eine weitere Untersuchung derselben überzeugen. Es stellte sich dabei heraus, dass in vielen Fällen die ersten zwei ammoniakalischen Spiritusauszüge keinen reinen krystallinischen Blutfarbstoff lieferten. Als Beleg dafür lasse ich die Resultate zweier Aschenanalysen folgen.

Analyse I. 1,396 Grm. des bei 100° getrockneten Farbstoffes gaben nach dem Glühen 0,102 Grm. oder 7,30% Asche, die stark roth gefärbt war.

Analyse II. 1,385 Grm. Farbstoff nach dem Trocknen bei 100° gaben 0,1481 Grm. oder 10,7% einer rothen, schwach alkalisch reagirenden Asche.

Die chemische Analyse dieser Asche führte zu folgender procentischen Zusammensetzung:

	I.	II.
Eisenoxyd	84,80 %	93,38 %
Kalkerde	0,19 „	—
Magnesia	0,39 „	—
Kali }	8,82 „	(Spur)
Natron }		2,37 „
Kupferoxyd	0,09 „	(Spur)
Phosphorsäure	5,49 „	1,22 „
Kieselsäure	(Spur)	1,68 „
	99,78 %	98,65 %

Der folgende Spiritusauszug gab einen Farbstoff mit 12,64% Asche, in der gefunden wurden:

Eisenoxyd	96,12 %
Phosphorsäure	1,22 „
Kali }	1,90 „
Natron }	
Kupferoxyd	0,13 „
	99,37 %

Die weiteren Auszüge lieferten darauf einen krystallinischen Farbstoff mit 12,46% Asche, in der man ausser Eisenoxyd nur minimale Spuren von Kieselsäure, Phosphorsäure, Kalkerde und Kali nachweisen konnte.

Eine derartige Reihenfolge und ein derartiger Ueber-

gang in der Zusammensetzung der Asche des Farbstoffes ist aber durchaus nicht massgebend und beständig. Es kommt nämlich häufig vor, dass schon der erste oder zweite ammoniakalische Spiritusauszug einen durchaus reinen Farbstoff giebt. Von welchen Umständen dies abhängt, muss ich dahingestellt sein lassen, doch auf einige Erfahrungen hin will es mir scheinen, dass die Ernährung des Thieres, von dem man das Blut zur Verarbeitung entnommen hat, dafür entscheidend sei.

Dieser Farbstoff löst sich, wie schon gesagt, schwer in verdünntem Ammoniak auf, wobei sich die Lösung schwach grünlich tingirt. In diesem Verhalten besitzen wir das einfachste Mittel, den krystallinischen Farbstoff nach der Ausschüttelung mit Aether auf seinen Gehalt an Hämatinsäure zu prüfen. In starkem Ammoniak ist der Farbstoff vollständig löslich, ebenso wie in Lösungen von Kali und Natron, wobei weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Entwickelung von Ammoniak constatirt werden konnte. In alkoholischen Lösungen der Alkalien, ebenso wie in ammoniakalischem Spiritus ist der Farbstoff leicht löslich, und alle derartigen Lösungen zeigen vor der Spalte des Spectralapparates das Spectrum der Sauerstoff-Hämatinalkali nach Preyer.

Aus den alkalischen Lösungen lässt sich der Farbstoff durch Säuren vollständig, aber in einem amorphen Zustande fällen, auf einem Filter sammeln, mit heissem Wasser auswaschen und schliesslich bei 100° trocknen. Führt man diesen Versuch quantitativ aus, so beträgt das Gewicht des amorphen Farbstoffes ebenso viel, als das des zum Versuch genommenen krystallinischen. In beiden Formen liefert dieser Farbstoff die ausgezeichnetsten Hämatinkrystalle.

Zur Elementaranalyse[1]) dieses Farbstoffes wurden Prä-

[1]) Die Ausführung der organischen Elementaranalysen verdanke ich meinen früheren Gehülfen Frd. Otten und A. Stackmann, Magistern der Pharmacie, wofür ich ihnen hiermit meinen besten Dank öffentlich ausspreche.

parate von verschiedenen Blutarten benutzt und dabei folgende Zahlen erhalten:

	C.	H.	N.	Fe.
	65,43	4,82	—	8,48
	65,14	4,25	—	8,68
	—	—	8,90	—
	—	4,71	—	—
	—	4,85	—	—
	65,81	5,00	—	8,98
	65,64	4,89	8,98	8,71
Mittel	65,50	4,75	8,94	8,71

Mit Hülfe dieser Zahlen berechnet sich für den krystallinischen Farbstoff folgende empirische Formel:

$$C_{70}\,H_{64}\,N_8\,Fe_2\,O_{10}$$

oder

		Berechnet	Gefunden
C_{70}	840	65,21	65,50
H_{64}	64	4.96	4,75
N_8	112	8,69	8,94
Fe_2	112	8,69	8,71
O_{10}	160	12,45	12,10
	1288	100,00	100,00.

Schlagen wir in der Literatur nach, so finden wir, dass die von mir hier aufgeführte Zusammensetzung des krystallinischen Farbstoffes sich in auffallender Weise den Resultaten nähert, die Hoppe-Seyler für die Zusammensetzung des Hämatins aufführt. Nach Hoppe-Seyler[1]) ist nämlich die empirische Formel des Hämatins:

$$C_{68}\,H_{70}\,N_8\,Fe_2\,O_{10}$$

oder

		Berechnet	Gefunden
C_{68}	816	64,25	64,30
H_{70}	70	5,51	5,50
N_8	112	8,82	9,06
Fe_2	112	8,82	8,82
O_{10}	160	12,00	12,32
	1270	100,00	100,00.

[1]) Hoppe-Seyler, med.-chem. Untersuchungen 1871. Heft IV, S. 525.

Nach diesen Resultaten müsste man es als unentschieden hingestellt sein lassen, welcher empirischen Formel man den Vorzug geben sollte. Hierüber können wir nur durch ein eingehenderes Studium der Zersetzungsprodukte dieses Farbstoffes eine Entscheidung erwarten. Doch trotzdem, nach allem, was ich oben über die Eigenschaften der verschiedenen Blutfarbstoffe, ebenso wie über ihre Trennung von einander gesagt habe und was Hoppe-Seyler über die Darstellung des von ihm analysirten Hämatins mittheilt, muss ich schliessen, dass Hoppe-Seyler keinen reinen Farbstoff zu seinen Elementaranalysen verwenden konnte, sondern einen Farbstoff, der mehr oder weniger durch Hämatinsäure oder durch andere Zersetzungsprodukte des Farbstoffes verunreinigt war, und dadurch erklärt sich der geringe Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Gestützt auf das Verhalten dieses Farbstoffes zu den Alkalien und zum Ammoniak, ebenso wie auf die Thatsache, dass er aus seinen Lösungen durch Säuren, selbst in Siedehitze, vollständig und unverändert abgeschieden werden kann, bezeichne ich diesen Farbstoff als eine Säure und zwar unter dem Namen Häminsäure.

Die Ansicht, dass die in den Gruppen 1 und 2 enthaltenen Farbstoffe als bestimmte schwache organische Säuren — Hämatinsäure und Häminsäure — aufzufassen sind, findet noch eine gewichtige Unterstützung oder richtiger eine Bestätigung in den Substitutionsprodukten, die diese Säuren bei geeigneter Behandlung mit Chlor, Brom, Jod und salpetriger Säure liefern. — Diese neuen und überaus interessanten Substitutionsprodukte der Blutfarbstoffe sind schon nach verschiedenen Richtungen hin eingehender von mir untersucht worden, so dass ich in nächster Zeit meine Erfahrungen über dieselben zusammenzustellen und zu veröffentlichen gedenke.

Um aber einem Jeden die Möglichkeit zu gewähren, sich von diesen neuen Erscheinungen zu überzeugen, halte ich es für geboten, schon hier folgenden einfachen Versuch vorzuschlagen.

Behandelt man eine kleine Probe von Häminsäure

(oder auch von Hämatin nach Hoppe-Seyler) in einem Stöpselglase mit frischem starken Chlorwasser im Ueberschuss und schüttelt den Inhalt um, so bemerkt man, dass nach einigen Augenblicken die dunkel indigoblauen, kleinen Häminsäurekrystalle eine hellere Färbung annehmen und sich später vollständig entfärben.

Die Farbe der Krystalle geht in eine graugelbe oder auch rein gelbe über, und ist diese eingetreten, so kann man die Einwirkung des Chlors als abgeschlossen ansehen.

Die neu gebildete Verbindung setzt sich nach und nach im Glase vollständig ab, so dass man nach einiger Zeit der Ruhe die überstehende gelblich gefärbte, stark chlorhaltige Flüssigkeit abgiessen kann. Den Rückstand kann man mit Wasser auswaschen, an der Luft trocknen, und dann stellt das neue Substitutionsprodukt der Häminsäure ein gelbliches Pulver dar, das unter dem Mikroskop betrachtet die früheren Krystalle der Häminsäure nur mit heller Farbe erscheinen lässt.

Bei höherer Temperatur schwärzen sich die Krystalle, schmelzen unter Aufblähung und unter Entweichung von Chlor und chloriger Säure, später erfolgt vollständige Verkohlung und schliesslich als Rückstand Eisenoxyd.

Die von diesen Krystallen abgegossene chlorhaltige Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen im Wasserbade einen gelblich gefärbten Rückstand, der bei höherer Temperatur verkohlt unter Verbreitung eines eigenthümlichen aromatischen Geruchs und schliesslich einen braunen, aus Eisenoxyd und Eisenchlorid bestehenden Rückstand hinterlässt.

II. Wie ist die Zusammensetzung der Blutkrystalle?

Nach Preyer ist die empirische Form der Blutkrystalle:

$$C_{600}\,H_{960}\,N_{154}\,Fe_1\,S_3\,O_{179},$$

nach Hüfner:

$$C_{636}\,H_{1025}\,N_{164}\,Fe_1\,S_3\,O_{189}.$$

Da wir nun aus den durch Alkohol in einen unlöslichen Zustand übergeführten Blutkrystallen durch eine geeignete Behandlung mit ammoniakalischem Spiritus oder mit Eisessigsäure, Schwefelsäure oder mit Chlor den ganzen Gehalt an Farbstoff, ohne Veränderung der Form der Krystalle,

ausziehen können, so folgere ich daraus, dass die Blut- oder Oxyhämoglobinkrystalle als Krystalle eines Blutalbumins — Globulinkrystalle — angesehen werden müssen, die nur mechanisch durch kleine, aber bestimmte Quantitäten von Hämatin- und Häminsäure gefärbt sind. Ferner, da die gefärbten Blutkrystalle nach dem Glühen und vollständigen Verbrennen nur Spuren einer eisenfreien Asche hinterlassen, so folgere ich aus dieser Thatsache, dass der Eisengehalt der Blutkrystalle nicht zur Constitution der Krystalle gehört, sondern nur auf die Beimischungen von Blutfarbstoffen zurückzuführen sei.

Unter dieser Annahme giebt dann der Eisengehalt der Blutkrystalle einen sicheren Ausgangspunkt zur Berechnung der Quantitäten von Blutfarbstoffen, die in den Blutkrystallen nur mechanisch eingeschlossen sind. Da aber in den Blutkrystallen Hämatinsäure und Häminsäure enthalten sein können, wir aber für den Nachweis, wie für die quantitative Bestimmung derselben in kleinen Quantitäten keine bestimmte Methode aufweisen können, so lässt sich eine Berechnung des Gehaltes an Farbstoff in den Blutkrystallen nur unter der Voraussetzung ausführen, dass in den Krystallen nur Häminsäure enthalten sei. Bei dieser Annahme begehen wir auch keinen grossen Fehler in Erwägung der kleinen Quantitäten von Farbstoff überhaupt, die in den Krystallen enthalten sind, und in Erwägung der Aehnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung beider Säuren.

Nehmen wir den Eisengehalt der Blutkrystalle = 0,42% und den der Häminsäure = 8,71%, so ergiebt sich durch eine einfache Berechnung, dass die Blutkrystalle aus

95,18% Globulinkrystalle
4,82 „ Häminsäure

bestehen müssen.

Da die Berechnung der oben aufgeführten empirischen Formeln der Blutkrystalle, ebenso wie die der Häminsäure ihren Ausgangspunkt in dem Gehalt an Eisen fand und beide auf ein Molekül Eisen berechnet sind, so können wir von den empirischen Formeln der Blutkrystalle die empirische Formel der Häminsäure einfach abziehen und müssen als

Rest die theoretisch abgeleitete empirische Formel der Globulinkrystalle erhalten. Führen wir dieses aus, so haben wir nach Preyer:

$$\begin{array}{rrrrrrr} & C_{600} & H_{960} & N_{154} & Fe_1 & S_3 & O_{179} \\ - & C_{35} & H_{32} & N_4 & Fe_1 & & O_5 \\ \hline & C_{565} & H_{928} & N_{150} & & S_3 & O_{174} \\ \text{oder} & C_{188} & H_{309} & N_{50} & & S & O_{58}. \end{array}$$

Nach Hüfner

$$\begin{array}{rrrrrrr} & C_{636} & H_{1025} & N_{164} & Fe_1 & S_2 & O_{189} \\ - & C_{35} & H_{32} & N_4 & Fe_1 & & O_5 \\ \hline & C_{601} & H_{993} & N_{160} & & S_2 & O_{184} \\ \text{oder} & C_{200} & H_{331} & N_{53} & & S & O_{62} \end{array}$$

Berechnen wir nach diesen beiden Formeln die Procentzusammensetzung der Globulinkrystalle, so haben wir

nach Preyer			nach Hüfner		
C_{188}	2256	53,39%	C_{200}	2400	53,38%
H_{309}	309	7,31 „	H_{331}	331	7,33 „
N_{50}	700	16,57 „	N_{53}	752	16,52 „
S	32	0,76 „	S	32	0,06 „
O_{58}	928	21,97 „	O_{62}	992	22,06 „
	4225	100,00		4497	100,00.

Nach dieser Zusammenstellung bleibt es durchaus unbestimmt, welcher empirischen Formel der Globulinkrystalle wir den Vorzug geben sollen. Darüber können nur fernere Untersuchungen entscheiden.

Ueberaus interessant und eine grosse Bestätigung meiner Ansicht finde ich aber darin, dass die Zahlen der Procentzusammensetzung der Globulinkrystalle in auffallender Weise übereinstimmen mit den Grenzwerthen, die für die Zusammensetzung der Eiweissstoffe im Allgemeinen angenommen und aufgeführt werden. So enthalten nach Gorup-Besanez[1]) die Eiweissstoffe:

Kohlenstoff	52,7	bis	54,5%
Wasserstoff	6,9	„	7,3 „
Stickstoff	15,4	„	16,5 „
Schwefel	0,8	„	2,0 „
Sauerstoff	20,9	„	53,5 „

[1]) Gorup-Besanez, a. a. O. S. 113.

Gorup-Besanez versuchte nicht aus diesen Grenzwerthen für die Zusammensetzung der Eiweissstoffe eine empirische Formel abzuleiten, und hierin kann ich ihm nur beistimmen. Als Chemiker nämlich muss ich mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen, dass alle diese Zahlen sich mehr oder weniger auf Gemenge verschiedener Eiweissstoffe beziehen. Hierfür sprechen insonderheit die gefundenen Schwankungen im Schwefelgehalt, welche zur Vermuthung Anlass geben, dass der Schwefel nur einer besonderen Verbindung angehört, die wir bisher noch nicht abscheiden und getrennt untersuchen konnten.

Da nach meiner Auffassung in den Blutkörperchen und ebenso in allen Blutlösungen die Blutfarbstoffe als Säuren in Form von Salzen enthalten sind und in gar keiner chemischen Beziehung zu den Globulinsubstanzen stehen, so muss ich daraus folgern, dass alle Spectralerscheinungen, die wir an Blutlösungen kennen, ausschliesslich den Blutfarbstoffen, d. h. der Hämatinsäure und Häminsäure, angehören. Die Blutfarbstoffe, wie sie im frischen Blute zusammen vorkommen, zeigen bei hinreichender Verdünnung das bekannte Spectrum des Oxyhaemoglobulins mit den beiden charakteristischen Absorptionsstreifen α und β, das mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, aus künstlichen Lösungen von Hämatinsäure und Häminsäure zu regeneriren. Alle anderen Spectra von Blutlösungen, die unter den verschiedenen Namen, wie Spectrum des Hämoglobins, Methämoglobins, Hämochromogens, von Hoppe-Seyler in der Wissenschaft eingeführt und eingebürgert sind, sehe ich als Spectra verschiedener, aber bestimmter, freiwilliger oder künstlicher Oxydations-, Reductions- oder Zersetzungsproducte der Hämatinsäure und Häminsäure an.

Daraufhin kann ich dem Ausspruch von Hoppe-Seyler[1]): „Hämochromogen entsteht aus Hämoglobin als einfaches Spaltungsproduct, Hämatin dagegen aus Hämoglobin oder Hämochromogen nur durch Oxydation; dies sind unbestreitbare Thatsachen", durchaus nicht beistimmen.

---

[1]) Hoppe-Seyler, phys. Chem. 1879. S. 393.

Ein Gleiches gilt in Bezug der Mittheilung von G. Hüfner und J. Otto über krystallinisches Methämoglobin[1]), das man durch Ueberführung concentrirter Lösungen von Oxyhämoglobin durch kleine Mengen rothen Blutlaugensalzes und durch Zusatz von Alkohol unter Anwendung von Kälte innerhalb eines oder mehrerer Tage in reichlicher Menge erhalten kann.

In diesem Versuche finde ich einen schlagenden Beweis für meine Ansicht, indem nämlich durch den Zusatz der kleinen Menge von rothem Blutlaugensalz zur Blutlösung nur direct auf den Blutfarbstoff eingewirkt wird, der dadurch nur in Bezug seiner Einwirkung aufs Licht eine Aenderung erleidet, während sein Löslichkeitsverhältniss in Wasser und Alkohol durchaus dasselbe bleibt. In Folge davon scheiden sich aus solchen Lösungen nach Zusatz von Alkohol in der Kälte Globulinkrystalle aus, die von derselben Quantität Blutfarbstoff mechanisch gefärbt sein müssen, wie die sogenannten Oxyhämoglobinkrystalle. Aus diesem Grunde war es eine nothwendige Folge, dass die Elementaranalyse solcher Krystalle zu Resultaten führen musste, die mit denjenigen der Oxyhämoglobinkrystalle vollständig übereinstimmen, und dass die photometrischen Constanten A_m und A'_m zu denjenigen A_o und A'_o des Oxyhämoglobins entschiedene Unterschiede zeigen mussten.

Schliesslich muss ich noch auf die ausgezeichneten experimentellen Untersuchungen von Hüfner, Noorden und Marshall über die Quantität von Sauerstoff und Kohlenoxyd, die von 1 Grm. Hämoglobin locker gebunden werden kann, zurückkommen. In den Resultaten dieser Versuche finde ich durchaus keinen Widerspruch meiner Ansicht gegenüber, nur müssen wir dieselben in anderer Weise interpretiren.

Wenn, wie ich oben gesagt habe, die Hämoglobinkrystalle aus:

95,18% Globulinkrystalle
4,82 „ Häminsäure

bestehen, so beziehen sich die gefundenen Quantitäten von

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1883. VII. S. 65.

1,202 Ccm. = 0,00172 Grm. Sauerstoff und von 1,205 Ccm. = 0,00151 Grm. Kohlenoxyd nicht auf 1 Grm. Hämoglobin, sondern auf 0,0482 Grm. Häminsäure.

Oder 1 Grm. Häminsäure in natürlicher Auflösung im Blute vermag 0,0357 Grm. Sauerstoff oder 0,0313 Grm. Kohlenoxyd locker zu binden.

Eine derartige Erklärung halte ich, nachdem in der Chemie auf einem anderen Wege die Molekulargewichtszahl der Häminsäure und die der Globulinkrystalle festzustellen versucht worden war, durchaus ungezwungen, und durch dieselbe verlieren jene Versuche durchaus nichts von ihrer grossen physiologischen Bedeutung für die Lehre des respiratorischen Gasaustausches.

Die im Obigen niedergelegte Ansicht über die Zusammensetzung des Blutes und der Blutkrystalle ist das Resultat einer jahrelangen Arbeit, die mit kleinen Mitteln, schwachen Kräften und äusseren ungünstigen Verhältnissen durch die abgeschiedene Lage in Asien ausgeführt wurde. Diese Umstände spiegeln sich auch mehr oder weniger in der ganzen Arbeit ab und geben ihr den Anschein einer nicht vollständig abgerundeten und abgeschlossenen. Diesen Vorwurf, den man mir machen könnte, erkennt Niemand mehr an, als ich selbst, und zur Entschuldigung kann ich nur darauf hinweisen, dass in dem Verhältniss, als ich in meinen Blutstudien weiterschritt und das zu verarbeitende wissenschaftliche Material sich immer erweiterte, ich trotzdem noch immer mehr ins Weite schweifen musste, um später aus dem mehr Allgemeinen ins Einzelne zurück und übergehen zu können. Hierin lag der Grund und die Veranlassung zu meinen Milchstudien, auf deren Bedeutung und nähere Beziehung zur vorliegenden Arbeit ich an verschiedenen Stellen hingewiesen habe.

Als Folge dieser Arbeiten traten mir mit der Zeit eine so grosse Menge verschiedenartiger Erscheinungen und neuer Thatsachen entgegen, dass zur Verarbeitung derselben die Kräfte eines Einzelnen durchaus nicht mehr ausreichen. In dieser Ueberzeugung lag mit eine Hauptveranlassung, die Zusammenstellung und Veröffentlichung meiner Blut-

studien selbst in dieser unvollendeten Form nicht mehr zu verschieben, damit sich bald jüngere Kräfte unter günstigeren äusseren Verhältnissen an einer Fortsetzung dieser Arbeit betheiligen können.

Es giebt noch viel Arbeit gerade auf diesem Gebiete der chemischen, wie physiologisch-chemischen Untersuchungen, und deswegen halte ich es für eine grosse Ueberhebung, wenn man die Frage über die Zusammensetzung des Blutes für eine abgeschlossene hält, wie sich mir gegenüber einer unserer ersten physiologischen Chemiker vor zehn Jahren aussprach.

Wie weit entfernt wir vom Abschluss sind, glaube ich gerade durch diese meine Blutstudien zu zeigen, und meiner Ansicht nach ist es eine wichtige Aufgabe der Chemie, ihren Schwesterwissenschaften — der physiologischen Chemie und der Physiologie — noch mehr und bestimmtere Facta über die Blutfarbstoffe und über das Blut im Allgemeinen darzubringen, damit diese dann ihre Aufgaben mit grösserer Sicherheit verfolgen können.

Dass man dies von der Chemie erwartet, dafür weise ich auf die Worte von Virchow[1]) hin: „Gewöhnlich bezeichnet man in der Kürze den Inhalt der farbigen Blutkörperchen als Hämatin — Blutfarbstoff. Allein unzweifelhaft ist er viel mehr zusammengesetzt, und das, was man Hämatin nennt, bildet eben nur einen Theil davon; einen wie grossen Theil, lässt sich bis jetzt noch gar nicht ermitteln. Was sonst noch innerhalb der Blutkörperchen enthalten ist, das gehört ganz der chemischen Untersuchung an."

In diesem Sinne unternahm ich die chemische Untersuchung des Blutes und speciell der Blutkörperchen, deren erste Resultate ich hiermit der unparteiischen Beurtheilung vorlege.

Tiflis, im März 1884.

[1]) Virchow, die Cellularpathologie. 3. Aufl. Berlin 1862. S. 134.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

11. Ueber Melitose aus Baumwollsamen.

Der von Berthelot Melitose benannte Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, $3H_2O$, von Johnston 1843 entdeckt und als eigenthümlich erkannt[1]), von Berthelot weiter untersucht[2]), ist bis jetzt nur aus der Manna von van Diemensland, die dort in undurchsichtigen Tropfen von verschiedenen Eucalyptusarten niederfällt, dargestellt worden, ein anderweites Vorkommen desselben ist nicht bekannt. Ich fand, dass die Baumwollsamen ihn in reichlicher Menge enthalten und stellte aus den im Handel überall vorkommenden, als geschätztes, proteïnreiches Viehfutter verwendeten Pressrückständen geschälter Samen, den Baumwollsamenkuchen, etwas grössere Quantitäten davon dar.

Feines Pulver dieser Pressrückstände wurde mit Spiritus von ca. 85 pCt. Tr. (0,848 spec. Gew.), anfänglich in Zimmertemperatur, extrahirt (ca. 5 Lit. auf 1 Kilo des Pulvers), Rückstand gepresst und die alkoholische Lösung bis zu sehr geringem Volumen abdestillirt; aus dem Destillationsrückstande schieden sich während der einige Tage dauernden Behandlung mit Aether, zur Lösung und Entfernung dunkelrothbraun gefärbter Fette, krystallinische Knollen ab; in der hiervon abfiltrirten und abgesogenen Lösung bildeten sich als sie in die Kälte gestellt worden war, bei längerem Stehen grössere Mengen in einander verfilzter, zu Knollen geballter feiner Nadeln. Alle diese Krystallisationen, durch Absaugen möglichst von Mutterlauge befreit und mit kaltem 80proc. Spiritus gewaschen, gelöst in bis zu etwa 70° erwärmtem Spiritus von 80 pCt., worin sie leicht löslich sind, und mit-

[1]) Dies. Journ. 29, 485; Mem. Chem. Soc. 1, 159.
[2]) Dies. Journ. 67, 230; Compt. rend. 41, 392 (1855).

telst reiner Thierkohle entfärbt, gaben kalt gestellt innerhalb drei bis fünf Tagen farblose, glänzende nadelartige Krystalle in halbkugeligen Aggregaten von radialfaseriger Textur.

Nachdem die grosse Löslichkeit in warmem 80proc. Spiritus ermittelt war, wurde bei weiteren Versuchen zur Gewinnung etwas grösserer Mengen Substanz die Extraction unter Erwärmung bis zu 60° bis 70°, welche der Benutzung des Rückstandes zur Darstellung von Proteinsubstanzen nicht nachtheilig, eher förderlich ist, bewirkt, wodurch die Ausbeute an reiner Melitose auf 3 pCt. des Rohmaterials stieg, trotzdem beträchtliche Verluste stattgefunden und in den Mutterlaugen nicht unbedeutende Reste verblieben. Warmer Spiritus liefert aber stärker gefärbte gelbe oder braungelbe Lösungen; den Destillationsrückständen hiervon, die grosse Mengen dunkelrothbrauner Fette enthalten, entzieht Aether ungeachtet oftmaliger Erneuerung nur den grössten Theil der Farbstoffe und bleiben sie immer noch stark braunroth gefärbt; diese Farbstoffe fällte ich nach beträchtlicher Verdünnung mit Wasser durch vorsichtigen Zusatz von basisch essigsaurem Blei und wenig Ammoniak, bis die Lösung nur noch sehr wenig gelb erschien, filtrirte, fällte aus dem Filtrat den geringen Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff und dampfte dann zuerst über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zu geringem Volumen ein. Die aus dem dünnen süssen Syrup nach zehn- bis zwölftägigem Stehen in der Kälte (0° bis 3°) in reichlicher Menge abgeschiedenen, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmassen wurden nach Verdünnung mit 80 pCt. Spiritus abfiltrirt, mit Spiritus gewaschen, die Mutterlauge nach dem Abdestilliren und Abdampfen wieder kalt gestellt, wonach sie wieder grosse Mengen Melitose gab. Die hiervon verbleibende Mutterlauge wurde möglichst concentrirt, mit 96 pCt. Spiritus gefällt, die Fällung wiederholt gelöst und gefällt, zuletzt in wenig Wasser gelöst wieder zur Krystallisation gestellt und gab dann noch beträchtliche Mengen der Substanz. Bisweilen gelang es, die Mutterlauge der ersten Krystallisation mit so viel Spiritus, dass sie noch klar blieb, versetzt, durch längeres Stehen in der Kälte, insbesondere nach Einwerfen einer kleinen Menge Krystalle,

zum Krystallisiren zu bringen und scheidet sich dann in drei bis vier Wochen fast alle Melitose gut krysallisirt in Form langer Nadeln ab.

Die nachstehend näher bezeichneten Eigenschaften der Substanz lassen keinen Zweifel, dass sie Melitose ist.

Sie besitzt einen schwach süssen Geschmack. In Wasser ist sie sehr löslich, in Weingeist unkrystallisirt, und in grösseren Krystallnadeln angewandt löst sie sich langsamer darin auf; aus folgendem Versuch ergiebt sich die Löslichkeit in Wasser von 16° annähernd 1 : 6.

49,32 Grm. Rohsubstanz wurde mit 170 Ccm. Wasser von Zimmertemperatur übergossen und nach gutem Durchrühren während 5 Minuten die Lösung filtrirt, aus welcher nach Concentriren im Wasserbade und bei Zusatz von 85 pCt. Weingeist, nachdem sie völlig erkaltet war, 24,66 Grm. krystallinisch gefällt wurden. Mit Hinzurechnung der im Weingeist gelöst gebliebenen Substanz lässt sich die Löslichkeit zu 1 Theil in 6 Theilen Wasser annehmen; die bei diesem Versuch in beträchtlicher Menge ungelöst zurückgebliebene Substanz wurde in heissem 85proc. Weingeist gelöst und krystallisirten aus der Lösung innerhalb fünf Tagen 15,24 Grm.

Absoluter Alkohol löst selbst in der Siedehitze nur sehr geringe Mengen; 90 pCt. Weingeist in der Kälte nur wenig, in der Siedehitze etwas grössere Mengen, wobei die ungelöste Substanz zum Syrup zerfliesst, ohne beim Erkalten zu krystallisiren; 80 pCt. Weingeist löst bei Zimmerwärme schon in erheblicher Menge, und bis zu 50° bis 60° erwärmt sehr bedeutende Mengen. 50 Grm. Rohsubstanz (1. Krystallisation von 2500 Grm. Baumwollsamenpulver) gelöst in 750 Ccm. 80 pCt. Weingeist bei ca. 70° gaben durch Auskrystallisiren in der Kälte (0° bis 3°) nach sechs Tagen 40 Grm. Melitose, wonach 10 Grm. in Lösung blieben. (Löslichkeit annähernd = 1 : 70.)

Aus wässriger Lösung krystallisirt der Zucker nur in sehr feinen, kurzen, in der Regel zu Klümpchen geballten Nadeln; schönere und viel grössere Krystalle liefert die in

der Wärme möglichst gesättigte weingeistige Lösung, doch gelingt es nicht, isolirte Krystalle herzustellen, die zur Bestimmung der Krystallform geeignet wären.

Die wässrige Lösung polarisirt rechts und dreht erheblich stärker als Saccharose. 2,4063 Gramm reiner, zweimal umkrystallisirter Substanz gelöst zu 27,1178 Grm. Lösung von 1,031 spec. Gew. bei 15,5° gab in einem Zuckerpolarisationsapparat von Schmidt & Haensch mit doppeltem Keilcompensator 55° Ablenkung, woraus sich $(\alpha)j = +117{,}4°$ berechnet. Dies ist bedeutend mehr als Berthelot gefunden hat, welcher die spec. Drehung zu $(\alpha)j = +88°$ für wasserhaltige, zu $(\alpha)j = 102°$ für wasserfreie Substanz angiebt.

Alkalische Kupferlösung sowie die anderen für Glycosen gebräuchlichen Reagentien werden auch bei Kochhitze nicht verändert; beim Kochen mit Kalihydratlösung, Baryt- oder Kalkwasser tritt nicht die geringste Bräunung ein. Mit verdünnter Schwefelsäure bis zu 15 Minuten gekocht, tritt schwache Gelbfärbung ein, alkalische Kupferlösung wird reducirt, die Drehung im Polarisationsapparate ist wesentlich vermindert. Eine Lösung des invertirten Zuckers, welche nach Entfernung der Schwefelsäure in 28,9168 Grm. 4,086 Grm. trockene Substanz (bei 105° getrocknet) enthielt, von 1,060 spec. Gew. bei 15,5°, drehte in demselben Apparat von Schmidt & Haensch 47,4°, woraus sich $(\alpha)j = 61{,}8°$ berechnet. Berthelot sagt, dass sich die Drehung durch Kochen mit Säure um etwa ein Drittel vermindere, während sie nach dieser Bestimmung ungefähr nur halb so gross ist, als die unveränderter ursprünglicher Substanz.

Die gefundene Elementarzusammensetzung stimmt mit der aus der Formel $C_{12}H_{28}O_{14}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}, 3H_2O$ berechneten überein.

0,511 Grm. lufttr. Subst. gaben bei Verbrennung im Glaser'schen Ofen 0,6776 Grm. CO_2 und 0,3275 Grm. H_2O, demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
C	36,15	36,36
H	7,12	7,07
O	56,73	56,57

Zur Bestimmung des Wassergehaltes waren verschiedene Versuche nothwendig. Nach Berthelot erleidet der Zucker bei 100° Halbschmelzung und verliert $2H_2O$, während ein drittes Mol. H_2O erst bei 130° entweichen soll; nach Johnston schmilzt aus Weingeist krystallisirte Melitose bei raschem Erhitzen auf 94°—100° unter Verlust von $2^1/_2$ Mol. H_2O (11,36 ber., gef. 11,23), bei langsameren Erhitzen aber auf 82° giebt sie in drei Stunden 15,88% $H_2O = 3^1/_2 H_2O$ (ber. 15,9%), ohne zu schmelzen. Ferner sagt Johnston[1]): bei 100° geschmolzene Melitose verliere bei dieser Temperatur kaum an Gewicht, erst bei 115°—121° völlig die $3^1/_2 H_2O$ und wird dabei von anfangender Zersetzung braun, ehe noch alles Wasser ausgetrieben ist; hat man bei höchstens 93° die $3^1/_2 H_2O$ ausgetrieben, so bleibt sie als trocknes Pulver zurück, welches bei 138° zu schmelzen anfängt und mehrere Stunden bei 149° erhalten werden kann, ohne sich zu bräunen und ohne Wasser zu verlieren; hierauf zieht sie an der Luft begierig Feuchtigkeit an und verwandelt sich in einen Sirup, welcher allmälig zur farblosen Krystallmasse vom Gewicht der krystallisirten Melitose erhärtet.

Ich fand für die aus Baumwollsamen dargestellte Melitose, dass sie noch unter 90° partielle Schmelzung erleidet, welche bei etwa 87° eintritt und sich nur auf einen kleinen Theil der Substanz erstreckt, sodass der grössere Theil völlig unverändert bleibt und in 5stündiger Trocknung bei 85° bis 87° 11,5% Wasser verliert (ohne die Grenzen des Verlustes bei dieser Temperatur zu bestimmen). 3stündige Trocknung bei 104° gab 11,6% Verlust, 4stündige Trocknung bei 104° (Temp. kurze Zeit auf 112° gestiegen) 11,26%; 3stündiges Trocknen bei 134° gab unter stark bräunlichgelber Färbung der völlig geschmolzenen Masse 11,54%, nach weiteren $^1/_2$ Stunde bei 131° stieg der Verlust auf 12,07%, dann nach $1^1/_2$ Stunden bei 124° auf 12,8%. Bei allen diesen Versuchen wurde das Trocknen nicht zu Ende geführt. Zur endgültigen Bestimmung des Wassergehaltes wurde mit der Trocknung bei 94° begonnen und bei periodisch gesteiger-

[1]) Nach Gmelin-Kraut 7, 1, S. 730.

ter, bis zu 108° erhöhter Temperatur so lange getrocknet, bis nach mehrstündigem Erhitzen Gewichtsabnahmen von weniger als 1 Mgrm. eintraten; ich halte es für gut, die Trocknungstabelle vollständig mitzutheilen. Die Substanz, 1,0645 Grm., war bei 94° grösstentheils, doch nicht vollständig geschmolzen.

	Temperatur.	Dauer.	Gewichtsabn.				
1)	94°	3 Stdn.	0,0965				
2)	94°	1½ „	0,1057	gegen	1	mehr	0,0092
3)	94°	2½ „	0,1175	„	2	„	0,0118
4)	90°—100°	1½ „	0,1228	„	3	„	0,0053
5)	100°—101°	1½ „	0,1269	„	4	„	0,0041
6)	100°—104°	2 „	0,1350	„	5	„	0,0081
7)	100°—104°	2 „	0,1363	„	6	„	0,0013
8)	104°—108°	2 „	0,1405	„	7	„	0,0042
9)	104°—108°	1¼ „	0,1415	„	8	„	0,0010
10)	104°—108°	2 „	0,1420	„	9	„	0,0005
11)	106°—110°	2 „	0,1445	„	10	„	0,0025
12)	106°—110°	1½ „	0,1457	„	11	„	0,0012
13)	106°—110°	3 „	0,1465	„	12	„	0,0008

Der Gesammtverlust 0,1465 Grm. entspricht 13,76%, und stimmt mit dem aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, $3H_2O$ berechneten Wassergehalt überein:

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O =	13,76 %	13,63 %

Die Versuche zeigen, dass die geschmolzene Melitose die letzten Antheile des Wassers sehr langsam abgiebt, wenn die Schmelzung aber vermieden, also zunächst nur bis 84°—85° erhitzt wird, der grösste Theil des Wassers entweicht und der Rest hiernach bei 104°—108°, ohne dass dann Schmelzung eintritt, leicht ausgetrieben werden kann.

Geschmolzene Melitose nimmt bei 104°—108° eine sehr schwach gelbliche Färbung an, bei 130° erscheint die Masse bräunlichgelb, bei 160° rothbraun und unter Auftreten von Caramelgeruch zersetzt; Johnston's Angabe, dass dieser Zucker ohne Zersetzung zu erleiden $3\frac{1}{2}H_2O$ abgebe, ist nicht richtig, bei 160° erhielt ich 14,65% Verlust (der Verlust von $3\frac{1}{2}H_2O$ fordert 15,9%) und fand die Substanz zersetzt.

Die getrocknete Melitose ist nicht sehr hygroskopisch; obige 1,0645 Grm. Melitose wogen getrocknet 0,918 Grm. und nahmen zwei Wochen an der Luft stehend nur um 0,0335 Grm. zu und wogen 0,9515 Grm. In Wasser löst sie sich sehr langsam, aus der Lösung krystallisirt wieder Melitose in der ursprünglichen Form.

Berthelot beobachtete, dass bei der Gährung mit Hefe nur die Hälfte der Melitose vergährt, 51 pCt. als Eucalyn $C_{12}H_{24}O_{12}$ unvergährbar zurückblieben. Diesen Versuch habe ich bis jetzt nicht ausgeführt.

---

12. Vorkommen von Citronensäure in verschiedenen Leguminosensamen.

Vor längerer Zeit haben Kreusler und ich das Vorkommen von Aepfelsäure, Oxalsäure und Citronensäure in den Samen der gelben Lupine (Lup. luteus), wovon die letztere vorher schon von Beyer[1]) nachgewiesen war, constatirt[2]); die Citronensäure fand ich nach diesem auch in den Samen von Vicia sativa (Wicke), V. Faba (Saubohne), verschiedenen Sorten Erbsen (Pisum sativum) und weissen Gartenbohnen (Phaseolus).

Die gepulverten Samen wurden mit Wasser unter Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure, 10—17 Ccm. Säure von 1,126 spec. Gew. pro Ko. Samen, in Zimmerwärme etwa $^1/_2$ Stunde digerirt, die entstandene Lösung dann abfiltrirt[3]); nachdem diese neutralisirt (mit Kali- oder Natronhydrat) war, wurde zum Kochen erhitzt und bis auf etwa $^1/_2$ Lit. verdampft, hierauf von der in der Regel geringen Menge abgeschiedenen Substanz durch Filtration getrennt und mit

---

[1]) Die landw. Versuchsstationen 14, 161.

[2]) Dies. Journ. [2] 2, 339—347, und Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc. S. 195—197.

[3]) Diese Filtration geht sehr rasch von Statten und ist in kurzer Zeit beendet, wenn das Pulver der Samen zuvor mit kaltem 85proc. Spiritus behandelt und damit extrahirt, dann nach dem Pressen an der Luft getrocknet worden ist.

essigsaurem Blei gefällt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde nach gutem Auswaschen, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Zersetzungsflüssigkeit nach Abscheidung des Schwefelbleis bis zur Entfernung des SH_2 gekocht und nun, da sie stark sauer war, völlig erkaltet, mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Nach dem Abfiltriren des grösstentheils aus phosphorsaurem Kalk bestehenden Niederschlags entstand durch Kochen eine beträchtliche Fällung, die kochend filtrirt, nach dem Auswaschen getrocknet und hiernach mit der dem Calciumgehalt entsprechenden Menge Schwefelsäure zersetzt wurde.

Aus den so erhaltenen Säurelösungen krystallisirte nach hinreichender Concentration und nach kurzem Stehen über Schwefelsäure die Säure in grossen, für die Citronensäure charakteristischen Krystallen. Um zur Analyse brauchbares, reines Kalksalz zu erhalten, löste ich die krystallisirte Säure wieder in wenig Wasser und fällte mittelst Calciumchlorid und Ammoniak kochend krystallinischen citronensauren Kalk, den ich dann an der Luft völlig trocknete.

Die Analyse dieses Salzes aus verschiedenen Samen gab folgende Resultate:

1) Salz aus Erbsen:

0,6973 Grm. gaben, bei 190° getr., 0,0906 Grm. H_2O = 12,98 %.

0,6973 Grm. gaben geglüht, zuletzt mit Gebläse, 0,2044 Grm. CaO = 29,30 %.

0,5030 Grm. gaben geglüht, zuletzt mit Gebläse, 0,1476 Grm. CaO = 29,26 %.

2) Salz aus Wicken:

0,6384 Grm. gaben bei 190° 0,0842 Grm. H_2O = 13,18 %.

0,6384 Grm. gaben geglüht, zuletzt vor dem Gebläse, 0,1866 Grm. CaO = 29,23 %.

0,8408 Grm. gaben geglüht, zuletzt vor dem Gebläse, 0,2463 Grm. CaO = 29,29 %.

3) Salz aus Saubohnen:

0,4710 Grm. gaben bei 200°[1]) 0,0641 Grm. H_2O = 13,61 %.

0,4710 „ „ geglüht 0,1396 Grm. CaO = 29,70 %.

[1]) Diese Trockentemperatur war zu hoch, daher der Verlust gleichfalls ein zu hoher.

Der citronensaure Kalk $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$

	enthält:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
H_2O	12,63	12,98	13,18	13,61
CaO	29,45	29,30	29,23	29,70
		29,26	29,29	

Für die getrockneten wasserfreien Substanzen berechnen sich die Gehalte an CaO:

Berechnet	Gefunden.	
nach der Formel.	1.	2.
33,73	33,63	33,70

Die Uebereinstimmung der Resultate dieser Bestimmungen mit den aus der Formel des citronensauren Kalks berechneten Zahlen ist genügend, um daraus folgern zu dürfen, dass die dargestellte Säure Citronensäure ist, wofür auch das übrige Verhalten spricht.

Aus weissen Bohnen erhielt ich eine zu geringe Menge Säure, als dass es möglich gewesen wäre, eine Analyse des Calciumsalzes auszuführen.

Da bei den eben mitgetheilten Versuchen Ermittelungen über den Gehalt an dieser Säure nicht beabsichtigt waren, so gewähren die dargestellten Quantitäten der Kalksalze auch keinen Anhalt zur Beurtheilung der Mengen in den Samen, doch scheinen Erbsen weniger davon zu enthalten als Saubohnen und Wicken; sehr gering fand ich den Gehalt in den weissen Bohnen.

---

13. Vorkommen von Vicin in Saubohnen (Vicia Faba).

Die von mir in den Samen von Wicken (Vicia sativa) aufgefundene gut krystallisirende Suhstanz, Vicin[1]), für welche aus einer grösseren Zahl von Analysen die Formel $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ berechnet wurde, fand ich auch in den Saubohnen (V. Faba) und Pferdebohnen (V. Faba minor) in nicht unbedeutender Menge.

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 202—218.

Geschälte Samen waren mit Weingeist von 85% bei Zimmertemperatur extrahirt worden (10 Lit. auf 1 Ko. fein gemahlener Bohnen); als der beim Abdestilliren des Weingeistes bleibende Rückstand zur Auflösung und Entfernung der Fette mit Aether ausgeschüttelt wurde, krystallisirte schon nach kurzer Zeit eine Substanz in farblosen, glänzenden feinen Nadelbüscheln aus, die ich, als ihre Menge nicht mehr zunahm, isolirte und sammelte. Mit einer sehr geringen Menge dieser Krystalle stellte ich die für Vicin höchst charakteristische und sehr empfindliche Reaction an: Kochen mit einigen Tropfen Salzsäure, nach dem Abkühlen Zusatz einer Spur Eisenchlorid und Uebersättigung mit Ammoniak (a. a. O. S. 207—208), wonach eine tiefblaue Färbung eintritt (ähnlich der Reaction des Alloxantins bei Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak), — und erhielt eine tiefblaue Lösung; damit war zuverlässig erwiesen, dass die Substanz Vicin ist, dieselbe, die ich aus dem Samen von Vicia sativa erhalten hatte.

Da Vicin in 85% Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich ist, so lässt sich annehmen, dass bei Digestion in Kochhitze grössere Mengen gelöst und gewonnen werden, doch sind die hierauf bezüglichen Versuche noch nicht ausgeführt worden; nach der bei kalter Digestion erhaltenen Menge zu schliessen, ist eine grössere Ausbeute, als aus Wickensamen, welche 0,3—0,35% enthalten, zu erwarten.

---

14. Ueber die Löslichkeit von Pflanzen-Proteïnkörpern in salzsäurehaltigem Wasser.

Die lösende Wirkung geringe Mengen Säuren enthaltenden Wassers auf Pflanzenproteïnkörper ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. Bouchardat scheint zuerst nachgewiesen zu haben, dass Wasser mit $^1/_{1000}$—$^2/_{1000}$ Salzsäure Weizenkleber fast vollständig auflöst[1]); diese Angabe fand

[1]) Compt. rend. 14, 962. Nach Gerhardt, Traité de chimie organ. IV, 473—474.

ich bei Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse des Weizenklebers bestätigt; ich constatirte ausserdem, dass insbesondere sehr verdünnte Phosphorsäure, Essig-, Wein-, Aepfel- und Citronensäure bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen der Kleberproteïnstoffe lösen, ohne dass diese zersetzt werden, soweit dies qualitativ zu ermitteln ist.[1])

Versuche, darauf eine Methode der Darstellung und Trennung der verschiedenen Proteïnkörper des Klebers zu gründen, scheiterten an der Unmöglichkeit, sie aus den sehr verdünnten Lösungen in geeigneter Form möglichst vollständig wiederzugewinnen.

Günstigere Resultate erzielte ich hingegen bei Versuchen über die Löslichkeit der Eiweiskörper einiger Leguminosensamen in Salzsäure-Wasser, da sich ergab, dass darin sich grosse Mengen der Körper unverändert lösen und aus der Lösung durch Neutralisation mit Alkali als leicht zu sammelnde Substanzen grösstentheils gefällt werden.

Die Extraction der zu gröblichem Pulver zermahlenen Samen mit Salzsäure-Wasser geht sehr leicht vor sich und ist in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit auszuführen, wenn derselben eine Extraction mit Weingeist von ca. 85% Tr. (0,8488 spec. Gew.) in Zimmertemperatur vorausgeht, wogegen sie ohne diese Behandlung schwierig wird und viel Zeit erfordert; ich verwandte auf 1 Ko. Substanz 6—10 Lit. Weingeist, presste die damit behandelte Masse möglichst gut aus und trocknete sie darnach in dünner Schicht ausgebreitet an der Luft (im warmem Zimmer ca. 6 Stunden). Der Vortheil besteht, da der Weingeist viel Fett, zugleich mit anderen Stoffen löste[2]), insbesondere darin, dass die Lösungen in Salzsäurewasser schnell und gut filtriren.

---

[1]) Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc., S. 25.

[2]) Die Destillationsrückstände der weingeistigen Lösungen gaben mit Aether ausgeschüttelt, stets reichliche Quantitäten Fette, die bei Erbsen, Bohnen und Saubohnen sehr zähflüssig und reich an Phosphorsäure waren; Saubohnen und Wicken geben hierbei gleichzeitig auskrystallisirendes Vicin.

In Salzsäurewasser mit 1—1½ Ccm. Salzsäure von 1,126 spec. Gew. (= 0,289—0,433 Grm. ClH) auf 100 Grm. Substanz lösen sich nur höchst geringe, nicht weiter zu berücksichtigende Mengen Proteïnsubstanz auf, dagegen fast die ganze Menge der Salze, sowie verschiedene stickstofffreie Substanzen (auch krystallisirende stickstoffhaltige, wie z. B. Vicin bei Wicken und Saubohnen)[1]); in allen Versuchen wurde zuerst mittelst der angegebenen Menge Salzsäure unter angemessener Verdünnung (2—3 Ccm. p. Lit. Wasser, 1 Ccm. Salzsäure = 0,289 Grm. ClH, 2—3 Ccm. demnach 0,578—0,867 Grm. ClH p. Lit.) extrahirt, die in 15 Min. unter häufigem kräftigen Durchschütteln entstandene Lösung filtrirt, der Rückstand gewaschen. Hiernach digerirte ich den Rückstand in der Kälte mit 2—3 Ccm. Salzsäure p. 100 Grm. angewandter Substanz, bei der Concentration von 0,578—0,867 Grm. ClH im Lit., 15 Minuten lang unter häufigem Umschütteln und erhielt durch Filtriren (wozu dickes Schleicher'sches Papier genommen wurde) eine etwas milchweisse, sonst völlig klare Flüssigkeit, in welcher durch Neutralisation mit Kali- oder Natronlauge, auch Ammoniak, beträchtliche, schnell sich absetzende, dickflockige Niederschläge entstanden.

Diese Niederschläge erwiesen sich bei der Prüfung als fast völlig reine Proteïnsubstanz; da sie sich klar absetzten, wurde die überstehende Flüssigkeit mit dem Heber abgenommen, die dann abfiltrirte Fällung mit Wasser hierauf mit grossen Mengen Weingeist von 85% Tr. gewaschen, zuletzt mit absolutem Alkohol und über SO_4H_2 getrocknet.

Die trockne Substanz bildet eine amorphe, weisse, leicht zerreibliche Masse, giebt alle Reactionen unveränderter, unzersetzter Proteïnkörper, löst sich leicht und völlig klar in kalihaltigem Wasser (daher sie bei der Fällung durch den geringsten Ueberschuss an Kali oder Ammoniak wieder gelöst wird), in Salzsäurewasser und ist theilweise oder

[1]) Aus solchen Lösungen von Erbsen, Bohnen, Saubohnen und Wicken stellte ich citronensaures Calcium, resp. Citronensäure dar.

grösstentheils (wie die Substanz aus gelben Lupinen) in Salzwasser (mit 5% Kochsalz oder anderen Salzen) löslich.

Das Verhalten zu Salzlösungen, das zu ermitteln mir besonders wichtig erschien, habe ich für mehrere der dargestellten Präparate quantitativ möglichst sorgfältig bestimmt und theile die Resultate weiterhin mit.

Die Ausbeute an Proteïnsubstanz nach diesem Verfahren ist wider Erwarten eine sehr befriedigende; die folgenden Bestimmungen geben, obwohl ich die Samenmasse niemals vollständig extrahirte und da sie theilweise nicht fein genug gemahlen war, nicht vollständig extrahiren konnte, doch einen brauchbaren Anhalt zur Beurtheilung der Mengen, welche dabei zu gewinnen sind.

1) Erbsen (mit Weingeist extr.):

77 Grm. gaben 6,98 Grm. lufttr. Subst. = 9,07 %.
215 „ „ 20,59 „ „ „ = 9,60 „
500 „ „ 41,63 „ „ „ = 8,30 „ (grosse Verluste).

2) Saubohnen (Vic. Faba, geschält u. mit Weingeist extr.):

300 Grm. gaben 36,00 Grm. lufttr. Subst. = 12,00 %.

3) Gelbe Lupinen (beim Extrahiren mit Weingeist abgeschlämmte feinkörnige Masse):

25 Grm. gaben 8,10 Grm. lufttr. Subst. = 32,4 %.

4) Weisse Bohnen (geschält und mit Weingeist extr.):

Sowohl zur 1., wie zur 2. Extraction wurde mehr Salzsäure angewandt: zur 1. auf 100 Grm. Substanz 4 Ccm., zur 2. 6,5 Ccm. Salzsäure = 1,874 ClH in $1^1/_2$ Lit. Wasser. Die Filtration zu 2. verlief anfangs gut, allmählich langsamer, zuletzt so langsam, dass ein nicht bedeutender Theil der Lösung zurückgelassen wurde.

100 Grm. gaben 10,07 Grm. lufttr. Subst. = 10,07 %.

5) Wicken (nicht mit Weingeist extr.):

500 Grm. gaben 51,76 Grm. lufttr. Subst. = 10,35 %.

Diese bei den einzelnen Darstellungen gewonnenen Quantitäten sind meist grösser, als ich bei Behandlung mit Wasser, oder Wasser unter Zusatz von wenig Kalihydrat erhalten habe und erheblich grösser, als bei Behandlung mit Salzlösungen.

Zur Untersuchung des Verhaltens dieser Präparate zu Salzlösungen wandte ich 5procentige Kochsalzlösung an.

1. Niederschlag aus Erbsen.

Der Niederschlag aus der Lösung von 500 Grm. Erbsen wurde nach dem Auswaschen mit Wasser direkt mit der Salzlösung unter Zusatz angemessener Mengen gesättigter Kochsalzlösung — zufolge des Wassergehaltes des Niederschlags — zusammengerieben, kurze Zeit digerirt, nach einer Stunde filtrirt, der unlösliche Rückstand mit Salzwasser, zuletzt 2,5procentig, gewaschen, so lange die ablaufende Lösung sich bei Zusatz von Wasser noch erheblich trübte, hierauf mit Wasser, Weingeist, absolutem Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet. Die Salzlösungen fällte ich durch viel Wasser, wusch den nach 24 Stunden in Form einer dichten, zähen und klebrigen Masse abgeschiedenen Niederschlag mit Wasser, dann Alkohol, worin er erhärtete und trocknete über Schwefelsäure. Die in der Salzmutterlauge gelöst gebliebene, durch neutrale Kupfersalzlösung fällbare Substanz wurde nicht bestimmt. Es wurde erhalten:

Aus dem Niederschlag von 500 Grm. Erbsen:

a. Fällung aus der Lösung in Salzwasser: 12,42 Grm.
b. Unlöslich in Salzwasser (Legumin): 20,82 „ [1])

2. Niederschlag aus Saubohnen.

20,75 Grm. mit 5proc. Salzlösung zusammengerieben und nach 6 Stunden filtrirt.

a. Fällung aus der Salzwasserlösung: 3,847 Grm. (a+c=25,1%)
b. Unlöslich in Salzwasser (Legumin): 15,542 „ = 74,9 %
c. In der Salzmutterlauge gelöst geblieben 1,361 „

Die Fällung a besitzt dieselben Eigenschaften wie die gleiche (a) aus Erbsen.

3. Niederschlag aus gelben Lupinen.

6,51 Grm. gaben:

a. Löslich in Salzlösung (durch Differenzbest.): 5,167 Grm. = 79,4 %
b. Unlöslich in Salzlösung (Legumin): 1,343 „ = 20,6 „

[1]) Die Verluste waren bei diesen Bestimmungen recht gross, konnten aber, da der Niederschlag aus der sauren Lösung nicht gewogen war, nicht näher bestimmt werden.

Aus diesen Bestimmungen folgt unzweifelhaft, dass die mittelst Salzsäure-Wasser gelösten und dargestellten Proteïnsubstanzen der genannten Samen Gemische zweier Proteïnkörper sind, gleichwie die mittelst reinen oder Kali-haltigen Wassers, oder mittelst Salzlösung[1]) direkt aus Samen dargestellten, dass der eine dieser Körper Conglutin oder die demselben sehr ähnliche Substanz der Erbsen und Bohnen weder durch Behandlung mit Kaliwasser noch Salzsäurewasser bezüglich seiner Löslichkeit in Salzlösungen Aenderungen erleidet, während der andere, Legumin, in eine gegen Salzlösungen indifferente, d. h. darin unlösliche Modification umgewandelt wird.

Anders verhalten sich die Substanzen aus weissen Bohnen und Wickensamen; die der erstern löst sich in 2proc. Salzlösung nur in geringer Menge auf und das aus dieser Lösung Gefällte ist der ursprünglichen und der nicht gelösten Substanz völlig gleich, aber leicht und völlig klar in Salzsäure- oder Kaliwasser löslich; von dem Niederschlage aus der Lösung von Wickensamen wird durch Salzlösung ebenfalls nur wenig gelöst. Demnach erscheinen diese Körper nicht wie Gemenge, sondern müssen als einfache Proteïnsubstanz angesehen werden.

Analysen der verschiedenen Präparate habe ich bis jetzt leider nicht ausführen können, eine Analyse der Bohnensubstanz aber in einer andern Abhandlung mitgetheilt; obige Angaben über die Eigenschaften der Körper, lassen indess mit Sicherheit annehmen, dass ihre Zusammensetzung der in anderweiten Mittheilungen für die gleichen Substanzen angegebenen entspreche.

Ich halte die besprochene Methode der Darstellung der Proteïnkörper aus den bezeichneten Samen für die beste und zugleich verhältnissmässig einfachste, die nur wenig Zeit in Anspruch nimmt und Substanzen von fast vollkommener, sonst schwierig zu erreichender Reinheit liefert; dass sie auch für andere Samen anwendbar sei, scheint zweifellos, wenn auch nicht für alle.

[1]) Meine Mittheilungen hierüber dies. Journ. [2] **26**, 506—510.

Ueber die Thiomilchsäuren und die Thiodilactylsäuren;

von

J. M. Lovén.

Ueber eine Säure, welche nach der Formel $HOCOC_2H_4SH$ zusammengesetzt sein soll, liegen bereits Angaben von Schacht[1]) und Böttinger[2]) vor. Unsere Kenntniss dieser Verbindung, von Schacht Monosulfomilchsäure, von Böttinger Schwefelmilchsäure genannt, ist jedoch bislang keine besonders befriedigende zu nennen. Denn davon abgesehen, dass die genannten Chemiker ausser der Säure selbst nur wenige charakteristische Derivate derselben erwähnen, führen sie so gut wie nichts an, was die Richtigkeit der angenommenen Constitution beweist, sondern begnügen sich damit, diese durch die Analysen als festgestellt anzusehen. Nachdem aber durch die Untersuchungen von Wislicenus und Claesson mehrere sehr charakteristische Eigenschaften der homologen Thioglykolsäure, deren keine analoge von Schacht und Böttinger beobachtet waren, bekannt geworden sind, lag es sehr nahe zu denken, dass die genannten Verfasser keine wahre Thiomilchsäure, sondern möglicherweise eine andere, mit jener in naher genetischer Beziehung stehende und in procentischer Zusammensetzung fast übereinstimmende Substanz unter ihren Händen gehabt haben.

Auch eine Thiodilactylsäure ist (l. c.) sowohl von Schacht als von Böttinger indessen nur beiläufig beschrieben; so weit man aber aus der Mittheilung darüber urtheilen kann, ist ein Zweifel betreffs der einheitlichen Natur der Substanz durchaus nicht ausgeschlossen.

Da Schacht und Böttinger von der α-Chlorpropionsäure ausgegangen waren, so sollten die obengenannten Substanzen der gewöhnlichen Milchsäure entsprechen; es war

[1]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 1.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 404, 802; **12**, 1425; Ann. Chem. Pharm. **188**, 320; **196**, 103.

von vorn herein zu erwarten, dass isomere Verbindungen in gleicher Weise aus der β-Jodpropionsäure dargestellt werden konnten.

Demnach schien es mir nicht ganz ohne Interesse, die Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren einer etwas eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Einwirkung von α-Chlorpropionssäure auf Kaliumsulfhydrat.

Die Darstellung grösserer Mengen α-Chlorpropionsäure ist nicht ganz leicht. Nach einigen misslungenen Versuchen blieb ich bei dem folgenden Verfahren stehen. Je 17 Grm. trockner, fein gepulverter milchsaurer Kalk und 40 Grm. Fünffach-Chlorphosphor wurden möglichst schnell durch Schütteln in einem Kolben gemischt, welcher dann sofort mit einem aufsteigenden Kühler verbunden wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde im Schwefelsäurebad abdestillirt. Die Verarbeitung grösserer Mengen auf einmal ergab eine schlechte Ausbeute. Das Destillat wurde unter Abkühlung mit Wasser zersetzt, wobei ein Ueberschuss desselben sorgfältig vermieden wurde, sodann die Chlorpropionsäure abdestillirt und rectificirt. So, aber auch nur auf diese Weise, erhielt ich 60—70 Proc. der berechneten Ausbeute.

Zu einer concentrirten Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfhydrat wurde aus einem Scheidetrichter 1 Mol. reine α-Chlorpropionsäure getröpfelt. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entstanden hierbei Chlorkalium, thiomilchsaures Kalium und thiodilactylsaures Kalium, letzteres ohne Zweifel durch Einwirkung von basisch thiomilchsaurem Kalium auf α-chlorpropionsaures Kalium gebildet:

$$2K.S.H + H.O.CO.C_2H_4.Cl = KCl + K.O.CO.C_2H_4.S.H + H_2S$$
$$K.O.CO.C_2H_4.S.H + K.S.H = K.O.CO.C_2H_4.S.K + H_2S$$
$$K.O.CO.C_2H_4.S.K + K.O.CO.C_2H_4.Cl = KCl + (K.O.CO.C_2H_4)_2S.$$

Die erhaltene Lösung wurde mit Chlorbaryum versetzt und einige Zeit im Sieden erhalten, wobei thiodilactylsaures Baryum als schweres, so gut wie unlösliches Krystallpulver niedergeschlagen wird. Das Filtrat davon wurde mit

Schwefelsäure angesäuert, und die Thiomilchsäure mit Aether ausgezogen.

Um eine Bestätigung der zuletzt angeführten Reactionsgleichung zu erhalten, versetzte ich eine Lösung von 1 Mol. reiner aus Brenztraubensäure, wie unten angegeben wird, bereiteter Thiomilchsäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. α-chlorpropionsaurem Kalium. Nach kurzem Digeriren wurde durch Zusatz von Chlorbaryum und Kochen der charakteristische Niederschlag des thiodilactylsauren Baryums erhalten, dessen Identität durch Darstellung der schön krystallisirenden freien Thiodilactylsäure bestätigt wurde.

α-Thiomilchsäure, HO CO CH (SH) CH_3.

Die Bildung derselben aus α-Chlorpropionsäure ist eben beschrieben. Weit leichter indessen ist dieselbe Säure dadurch zu erhalten, dass man wässerige Brenztraubensäure in gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoff sättigt, dann concentrirte Salzsäure zusetzt (wodurch, wenn die Sättigung vollständig war, ein dickes Oel reichlich niederschlagen werden muss) und mit Zink so lange Wasserstoffentwickelung unterhält, bis beim Abkühlen keine Trübung mehr wahrzunehmen ist. Der Flüssigkeit wird dann die Thiomilchsäure durch Aether entzogen.

Durch Abdunsten ihrer ätherischen Lösung erhält man die Thiomilchsäure als eine farblose, ölige, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von unangenehmem, lange haftendem Geruch. Im Vacuum lässt sie sich destilliren. Mit Eisenchlorid färbt sie sich vorübergehend tief indigblau. Die wieder entfärbte Lösung giebt, wenn das Eisenchlorid nicht überschüssig war, mit Rhodankalium keine, mit Alkalien aber bei Luftzutritt eine intensiv purpurrothe Färbung, die an der Luft (unter Bildung von Dithiodilactylsäure) allmählich wieder verschwindet. War das Eisenchlorid überschüssig, so ist die Thiomilchsäure vollständig in Dithiodilactylsäure verwandelt, und Alkali giebt keine Färbung mehr. Mit einem überschüssigen Kupferoxydsalze (nicht Kupferchlorid) giebt die Säure oder ein Salz derselben eine tief violette Lösung

(keinen Niederschlag wie die isomere β-Thiomilchsäure und wie die Thioglykolsäure), welche bei Ueberschuss von Thiomilchsäure entfärbt wird. Kobaltacetat bringt bei Luftzutritt eine tief braune Färbung hervor. Die Gegenwart eines Zinksalzes verhindert die Farbenreaktion mit Eisenchlorid, aber nicht mit Kupfer- oder Kobaltsalz.

Durch vorsichtige Oxydation, am besten mit Jod oder mit Eisenchlorid, entsteht unter Verlust des mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoffs Dithiodilactylsäure $(HOCOC_2H_4)_2S_2$, die aus nicht zu verdünnten Lösungen krystallinisch niederfällt. Der freie Sauerstoff der Luft oxydirt die Thiomilchsäure langsam zu Dithiosäure, am schnellsten bei Gegenwart einer Spur eines Eisen- oder Kupfersalzes, die als Sauerstoffüberträger zu wirken scheinen.

Die eigentlichen Salze der Thiomilchsäure, $ROCO_2CH_4SH$, sind wenig charakteristisch; die mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle können aber auch den mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoff ersetzen und liefern so z. Th. sehr gut charakterisirte Verbindungen $HOCOC_2H_4SR$, die noch Säuren sind.

Das Baryumsalz $Ba(OCOC_2H_4SH)_2$ ist gummiartig amorph, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Eine Baryumbestimmung des bei 130° getrockneten Salzes entsprach nahezu der angeführten Formel. Ein basisches, dem von Claësson beschriebenen basisch-thioglykolsauren Baryum entsprechendes Salz habe ich nicht erhalten.

Die Quecksilberthiomilchsäure $(HOCOC_2H_4S)_2Hg$ gewinnt man am besten durch Lösen von Quecksilberoxyd in erwärmter wässeriger Thiomilchsäure. Sie krystallisirt in kleinen, glänzenden Tafeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sowie in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Körper reagirt sauer, treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus und giebt mit Eisen-, Kupfer- oder Kobaltsalzen keine Farbenreaction.

1) 0,6607 Grm. gaben 0,4259 Grm. CO_2 und 0,1520 Grm. H_2O.
2) 0,4110 Grm. gaben 0,4645 Grm. $BaSO_4$ und 0,2315 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	= 48,78	48,56
C	= 17,56	17,57
H	= 2,44	2,56
S	= 15,61	15,52

Das Kaliumsalz $(KOCOC_2H_4S)_2Hg + xH_2O$ ist durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kalium oder durch Lösen von Quecksilberoxyd in thiomilchsaurem Kalium zu erhalten. Durch Abdampfen im Vacuum erhält man das Salz in feinen, verfilzten Nadeln, die leicht löslich sind, und sich in feuchtem Zustande am Licht leicht schwärzen, trocken aber sehr beständig sind.

0,5620 Grm. mit Fliesspapier gepresst und bei 130° getrocknet, wobei keine Schwärzung wahrzunehmen war, lieferten 0,1990 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	= 16,09	15,90.

Das Baryumsalz $Ba(OCOC_2H_4S)_2Hg + 2^1/_2H_2O$ bildet kleine, schwer lösliche Krystalle, weit beständiger als das Kaliumsalz.

1) 0,3534 Grm. verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0284 Grm.
2) 0,5955 Grm. lieferten 0,2345 Grm. HgS und 0,2338 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	= 23,22	23,08
Hg	= 33,90	33,94
H_2O	= 7,63	8,04

Die Silberthiomilchsäure $HOCOC_2H_4SAg$, durch Versetzen von Thiomilchsäure mit salpetersaurem Silber dargestellt, fällt als gelbe, weiche Masse nieder, die beim Auswaschen hart wird. Wasser und verdünnte Salpetersäure lösen sie gar nicht; das Silber wird durch Thiomilchsäure ebenso vollständig wie durch Salzsäure gefällt. Mit kaustischen ebenso wie mit kohlensauren Alkalien giebt sie gelbe, amorphe, leicht lösliche Salze, aus denen Salpetersäure oder Essigsäure die Silberthiomilchsäure unverändert ausscheidet.

0,4260 Grm. lieferten 0,2160 Grm. Silber.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	= 50,70	50,70

Die Wismuththiomilchsäure $(HO\,CO\,C_2H_4S)_3Bi$ ist der Silberverbindung sehr ähnlich, zersetzt sich in Berührung mit Wasser.

1) 0,1814 Grm. lieferten 0,1772 Grm. $BaSO_4$.

2) 1,6310 Grm. gaben 0,6184 Grm. Bi (durch Abrauchen mit Salpetersäure, Glühen und Schmelzen mit Cyankalium).

	Berechnet:	Gefunden:
S	= 13,13	13,41
Bi	= 39,77	37,92

Platothiomilchsäure, $(HO\,CO\,C_2H_4S)_2Pt$. Eine Lösung von Platinchlorid giebt mit Thiomilchsäure einen grünlich gelben Niederschlag von Platothiomilchsäure, welche vermuthlich nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4H.O.COC_2H_4.S.H = 4HCl + (H.O.COC_2H_4.S)_2Pt + (H.O.CO.C_2H_4)_2S_2$$

entsteht. Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich.

0,1094 Grm. lieferten 0,0534 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	= 48,40	48,81

Cuprothiomilchsäure, $(HOCOC_2H_4S)_2Cu_2$. Kupferoxydsalze geben mit nicht überschüssiger Thiomilchsäure oder einem Salz derselben eine tief violette Färbung, die mit mehr Thiosäure verschwindet. Die entfärbte Lösung setzt beim Erwärmen einen gelben, krystallinischen Niederschlag ab, während die Flüssigkeit Dithiodilactylsäure enthält. Der Niederschlag ist beim Auswaschen an der Luft so veränderlich, färbt sich schwärzlich violett, dass es mir bisher nicht gelang, genaue analytische Resultate zu erlangen. Er scheint jedoch unzweifelhaft nach der Formel: $(HOCOC_2H_4S)_2Cu_2$ zusammengesetzt, und nach der Gleichung:

$$2Cu.O_2.SO_2 + 4K.O.CO.C_2H_4.S.H = (H.O.COC_2H_4S)_2Cu_2 + (HOCOC_2H_4)_2S_2 + 2K_2O_2SO_2$$

entstanden zu sein. Die Kupferthiomilchsäure ist in Alkalien, unbeständige Salze bildend, löslich, in Wasser und verdünnten Sauerstoffsäuren fast unlöslich; Chlorwasserstoffsäure löst sie unter Zersetzung, verhindert also durch ihre Gegenwart sowohl die Bildung jener Säure als auch die oben genannte

Farbenreaction, die von einem Kupferoxydsalze der Kupferthiomilchsäure herzurühren scheint.

Bleithiomilchsaures Blei, $Pb\left\{\begin{matrix}O.CO\\S.C_2H_4\end{matrix}\right\}$. Mit essigsaurem Blei giebt die Thiomilchsäure einen anfangs gelben, voluminösen, dann grauweissen, schweren Niederschlag.

1) 0,2800 Grm. lieferten 0,2664 Grm. $PbSO_4$.
2) 0,4716 Grm. lieferten 0,4456 Grm. $PbSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
Pb = 66,56	64,10	64,54

Der Aethylaether der Thiomilchsäure,

$$C_2H_5OCO.C_2H_4.SH,$$

bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Alkohol, Thiomilchsäure und wenig Schwefelsäure als eine leicht bewegliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von sehr intensivem widerlichem Geruch. Gegen Quecksilber-, Kupfer-, Silber-, Wismuth- und Platin-Lösung verhält er sich ebenso wie Mercaptan.

Seine Kupferverbindung $(C_2H_5.O.CO.C_2H_4.S)_2Cu_2$ entsteht neben Dithiodilactylsäureäther durch Schütteln von Aethylthiolactat mit Kupfervitriollösung, und bildet ein gelbes, an der Luft nachdunkelndes Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist, in heissem Alkohol aber sich leicht löst, und sich beim Erkalten in mikroskopischen, stärkemehlartigen Körnern ausscheidet.

0,4276 Grm. (etwas dunkel gefärbt) gaben 0,1678 Grm. Cu_2S.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 32,38	31,34

Dithiodilactylsäure, $(H.O.CO.C_2H_4)_2S_2$.

Die Bildung dieser Säure ist schon oben angegeben. Wenn sie aus den angesäuerten Lösungen nicht direkt ausfällt, ist sie diesen durch Aether zu entziehen.

Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln oder harten Krusten, die in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 142°. Mit Kupfer- oder Eisensalzen giebt sie keine Farbenreaktion. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Chlorwasserstoff

oder Natriumamalgam) geht sie glatt in Thiomilchsäure über, die sich so am besten völlig rein darstellen lässt.

1) 0,5141 Grm. lieferten 0,6502 Grm. CO_2 und 0,2266 Grm. H_2O.
2) 0,0918 Grm. gaben 0,2038 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	= 34,29	34,49
H	= 4,76	4,90
S	= 30,48	30,50

Das Kaliumsalz $(K.O.COC_2H_4)_2S_2 + 2H_2O$ bildet wohl ausgebildete Prismen oder Tafeln, die in Wasser leicht löslich, indessen luftbeständig sind.

0,1800 Grm. verloren beim Erhitzen auf 125° 0,0190 Grm. Der Rückstand lieferte 0,0966 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	= 24,12	24,11
H^2O	= 11,17	10,55

Das Ammoniumsalz $(Am.O.CO.C_2H_4)_2S_2$ bildet luftbeständige rhomboederähnliche Krystalle.

0,2004 Grm. mit Natronlösung destillirt, gaben (durch Auffangen des Ammoniaks in Chlorwasserstoffsäure) 0,0919 Grm. $H_4N.Cl$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	= 11,48	11,98

Danach scheint es zweifellos, dass die von Schacht und Böttinger für Thiomilchsäure gehaltene Säure Dithiodilactylsäure gewesen ist. Die procentische Zusammensetzung dieser Säure weicht von derjenigen der Thiomilchsäure nur wenig ab; die von Böttinger angeführten analytischen Zahlen stimmen ebenso gut für die Dithiodilactylsäure.

Thiodilactylsäure, $(H.O.CO.C_2H_4)_2S$.

Diese Säure ist als Nebenprodukt bei der Darstellung der Thiomilchsäure schon erwähnt; ihr Baryumsalz lässt sich durch Chlorbaryum in Siedhitze ausscheiden. Etwa 20 Proc. der α-Chlorpropionsäure geht bei jener Darstellung in Thiodilactylsäure über. Als Hauptprodukt entsteht letztere durch Einwirkung von α-chlorpropionsaurem Kalium auf Kaliumsulfid oder auf basisch-thiomilchsaures Kalium.

Durch Zerlegung des Baryumsalzes mit ein wenig überschüssiger Schwefelsäure erhält man die freie Säure. Das

Filtrat vom Baryumsulfat erstarrt nach ausreichender Concentration strahlig krystallinisch. Durch Auspressen und Umkrystallisiren erhält man die Säure in grossen, wohlausgebildeten, monoklinen Prismen, die bei 125° schmelzen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, indessen völlig luftbeständig. In einigermassen concentrirter Schwefelsäure löst sie sich nur wenig. Die Gegenwart kleiner Mengen Thiomilchsäure beeinträchtigen die Krystallisationsfähigkeit der Säure ganz erheblich.

Wasserstoff im Entstehungszustande verändert sie nicht, ebenso wenig Schwefelwasserstoff; auch nicht bei der Gegenwart von Blei- oder Silberoxyd.

1) 0,2866 Grm. gaben 0,4223 Grm. CO_2 und 0,1460 Grm. H_2O.
2) 0,5520 Grm. gaben 0,7140 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	= 40,45	40,23
H	= 5,62	5,66
S	= 17,98	17,76

Das Baryumsalz, $Ba(O.CO.C_2H_4)_2S$, scheint sowohl amorph und leicht löslich, als krystallinisch und wenig löslich sein zu können. Durch Neutralisiren der freien Säure in der Kälte mit Baryumcarbonat oder -hydrat erhält man eine Lösung, aus der Alkohol einen amorphen Niederschlag ausscheidet. Erhitzt man dagegen diese Lösung und hält sie einige Zeit siedend, so schlägt sich ein körnig krystallinisches Pulver nieder. Einmal so ausgeschieden bedarf das Salz etwa 1000 Theile Wasser zur Lösung. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich; aus der salpetersauren Lösung wird bei Erwärmung der ganze Baryum- und Schwefelgehalt als Baryumsulfat ausgeschieden.

1) 0,453 Grm. gaben 0,371 Grm. CO_2 und 0,109 Grm. H_2O.
2) 0,335 Grm. gaben 0,248 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	= 43,77	43,58
C	= 23,00	22,34
H	= 2,56	2,67

Das Silbersalz ist frisch gefällt amorph, in Wasser etwas löslich, verwandelt sich aber bald in glänzende Kry-

stalle, die in kaltem Wasser ganz unlöslich sind und von siedendem zersetzt werden.

0,198 Grm. lieferten 0,108 Grm. Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 55,10	54,54

Die reine Thiodilactylsäure ist also, entgegen den Angaben von Schacht und Böttinger, eine schön krystallisirende, sehr charakteristische Substanz. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die von ihnen aus α-chlorpropionsäure durch die Einwirkung des Kaliumsulfhydrats nebst Dithiodilactylsäure erhaltene unkrystallisirbare Säure unreine Thiodilactylsäure gewesen sei. Kleine Beimengungen, namentlich von Thiomilchsäure beeinträchtigen die Krystallisirfähigkeit, wie oben gesagt, sehr. Der Grund, weshalb Schacht in seinen beiden Versuchen (l. c.) verschiedene Resultate erhalten hat, ist offenbar in der Anwendung von Baryumcarbonat in der Wärme (um die Phosphorsäure zu entfernen) zu suchen. Die Thiodilactylsäure, welche, beiläufig gesagt, das Hauptprodukt der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf eine neutralisirte Lösung der α-Chlorpropionsäure bildet, ist bei jenem Versuche Schacht's als Baryumsalz aus der Flüssigkeit entfernt worden.

Endlich möchte ich erwähnen, dass ich noch mit dem Studium einiger sehr interessanter Verhältnisse der Dithiodilactylsäure und der Thiodilactylsäure beschäftigt bin, und hoffentlich bald darüber berichten werde.

Brenztraubensäure und Schwefelwasserstoff.

Die thatsächlichen Angaben Böttingers über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf concentrirte Brenztraubensäure und auf brenztraubensaures Silber kann ich der Hauptsache nach bestätigen. Indessen erscheint es mir von weit grösserem Interesse, die erschöpfende Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wässerige Brenztraubensäure zu untersuchen. Dies hat mich, wie schon angegeben, auf eine ergiebige Darstellungsweise der Thiomilchsäure geführt. Die völlige Identität der aus Brenztraubensäure und der aus α-Chlorpropionsäure erhaltenen Säuren ist sowohl durch

Reaktionen als durch Darstellung verschiedener Derivate, namentlich der Quecksilberthiomilchsäure und Dithiodilactylsäure, festgestellt worden.

Lässt man das mit Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme völlig gesättigte Gemisch gleicher Mengen von Brenztraubensäure und Wasser nach Zusatz von Salzsäure einige Zeit stehen, so erstarrt das niedergeschlagene Oel grösstentheils krystallinisch. Der krystallinische Körper ist sehr schwer zu reinigen, da seine Löslichkeitsverhältnisse von denen des flüssig bleibenden, schmierigen Oels wenig verschieden sind. In kaltem Wasser löst er sich schwer, in heissem leicht auf und fällt beim Erkalten als ein allmählich krystallisirendes Oel nieder. Alkohol und Aether lösen dasselbe fast in jedem Verhältniss. Der Körper ist also mit dem von Böttinger aus Schwefelwasserstoff und concentrirter Brenztraubensäure gewonnenen, den ich auch erhalten habe, durchaus nicht identisch, wie auch die Analysen zeigen, die nahezu, indessen nicht völlig, mit der Formel:

$$C_6H_{10}S_3O_4 \left((H.O.COC_2H_4)_2S_3?\right)$$

übereinstimmen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	= 29,75	31,23
H	= 4,13	4,60
S	= 39,67	39,09

Mit Zink und Salzsäure entsteht glatt Schwefelwasserstoff und α-Thiomilchsäure.

Ueber die Einwirkung der β-Jodpropionsäure auf Kaliumsulfhydrat.

Aus β-Jodpropionsäure habe ich ebenso wie aus α-Chlorpropionsäure eine β-Thiomilchsäure (Thiohydracrylsäure)

$$H.O.CO.CH_2.CH_2.SH$$

dargestellt. Hierbei entsteht keine, ein schwer lösliches Baryumsalz bildende Säure. Rein ist sie am leichtesten durch Reduction der β-Dithiodilactylsäure zu erhalten. Sie bildet eine farblose, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von durchdringendem unangenehmem Ge-

ruch, der von jenem der α-Thiomilchsäure verschieden ist. Uebrigens stimmt sie mit dieser wesentlich überein, jedoch oxydirt sie sich schon an der Luft weit leichter zu β-Dithiomilchsäure und giebt mit Kupferoxydsalzen einen lichtvioletten Niederschlag, welcher bald schmutzig grün wird. Ist das Kupfersalz nicht überschüssig, so entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen weiss und krystallinisch wird; dies ist die Kupferthiomilchsäure

$$(H.O.CO.CH_2.CH_2.S)_2Cu_2;$$

aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten β-Dithiodilactylsäure. Die Kupferverbindung ist an der Luft ziemlich beständig, in Wasser unlöslich, in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich.

0,1493 Grm. gaben 0,0701 Grm. Cu_2S.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	= 37,65	37,44

Die Quecksilberverbindung $(HOCOCH_2.CH_2S)_2Hg$ bildet auch in heissem Wasser schwer lösliche, glänzende Schuppen.

1) 0,0654 Grm. lieferten 0,1758 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,2279 Grm. lieferten 0,1294 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	= 15,61	15,90
S	= 48,71	48,97

Die Wismuthverbindung $(HOCOC_2H_4.S)_3Bi$ ist derjenigen der α-Säure ganz ähnlich.

β-Dithiodilactylsäure, $(HOCOCH_2CH_2)_2S_2$.

Diese Säure entsteht durch Zusatz von Eisenchlorid zu der rohen, mit Aether dem ungesäuerten Produkt der Einwirkung von β-Jodpropionsäure und Kaliumsulfhydrat entzogenen Thiohydracrylsäure, so lange als sich vorübergehend Bläuung zeigt. Ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag entsteht, welcher mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt wird. Die Säure bildet dünne, silberglänzende Blätter, die in kaltem Wasser fast unlöslich

sind. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande giebt sie Thiohydracrylsäure.

1) 0,112 Grm. lieferten 0,242 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,2384 Grm. lieferten 0,3057 Grm. CO_2 und 0,1118 Grm. H_2O.
3) 0,4680 Grm. lieferten 0,5830 Grm. CO_2 und 0,2358 Grm. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C = 34,29		34,97	33,97
H = 4,76		5,20	5,60
S = 30,48	29,68		

Möglicherweise sind die Abweichungen der Analysen durch Verunreinigung mit einer β-Thiodilactylsäure, die ich noch nicht isolirt habe, zu erklären.

Lund, Universitätslaboratorium, April 1884.

Einwirkung von Hydroxylamin und von Aethylamin auf Komansäure;

von

H. Ost.

Die kurze Notiz V. Meyer's[1]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chelidonsäure und Mekonsäure veranlasst mich, das Ergebniss folgender, noch nicht abgeschlossener Versuche schon jetzt zu veröffentlichen.

Von den Abkömmlingen der Mekonsäure tritt die Komansäure $C_5H_3O_2.COOH$ am leichtesten mit Hydroxylamin in Wechselwirkung. Trägt man gleiche Aequivalente Komansäure (10 Grm.), salzsaures Hydroxylamin (6 Grm.) und kohlensaures Natron (4,5 Grm.) in etwa 100 Grm. Wasser ein und erwärmt, so löst sich zunächst alles auf und nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwer löslicher Körper von der Zusammensetzung einer Oximido-Komansäure in reichlicher Menge ab:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1061.

$C_5H_3O_2 . COOH + NOH_3 = C_5H_3O(NOH)COOH + H_2O.$

Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Ausbeute vermehrt. Aus viel heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, stellt die Verbindung gelblich gefärbte, kleine gezackte Nadeln und Prismen dar, welche wasserfrei sind und sich gegen 200° unter stürmischer Gasentwickelung zersetzen.

Analyse:

0,3836 Grm. Subst. gaben 0,6512 Grm. CO_2 und 0,1143 Grm. H_2O.
0,3168 Grm. gaben 24,4 Ccm. Stickstoff bei 754 Mm. Bar. u. 15°.

Berechnet für $C_5H_5NO_4$.		Gefunden.
C	= 46,45	46,29
H	= 3,23	3,31
N	= 9,03	8,95

Das chemische Verhalten dieser Verbindung stimmt nicht mit dem einer Oximidoverbindung überein. Sie hält den Stickstoff fest gebunden und spaltet, mit rauchender Salzsäure erhitzt, kein Hydroxylamin ab; erst bei 200° wirkt Salzsäure ein und erzeugt unter Kohlensäureentwickelung eine Verbindung $C_5H_5NO_2$, welche in Wasser leicht löslich ist, in schiefwinkeligen wasserfreien Prismen krystallisirt und basische Eigenschaften besitzt; sie krystallisirt nicht aus salzsaurer, wohl aber aus essigsaurer Lösung.

Analyse:

0,3555 Grm. Subst. gaben 0,6987 Grm. CO_2 u. 0,1458 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_5H_5NO_2$.		Gefunden.
C	= 54,05	53,86
H	= 4,50	4,56

Durch Reduktionsmittel wird die fragliche Oximidokomansäure leicht angegriffen, Zinn- und Salzsäure führen sie rasch in β-Oxypicolinsäure über, dieselbe Säure, welche so leicht aus Komansäure und Ammoniak hervorgeht.[1])

Danach scheint es, als ob Hydroxylamin nicht im Sinne der Reaktion V. Meyer's, sondern analog dem Ammoniak auf Komansäure einwirkt; wie dieses β-Oxypicolinsäure, so

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 64.

scheint Hydroxylamin eine Dioxypyridincarbonsäure zu bilden.

Mit dieser Auffassung der oben beschriebenen Verbindung als einer Dioxypyridincarbonsäure, bei welcher wieder die leichte Substituirbarkeit des Hydroxyls durch Wasserstoff auffallend sein würde, steht das Verhalten anderer substituirter Ammoniake gegen Komansäure im Einklange, welches ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Mennel studire.

Aethylamin verwandelt Komansäure quantitativ glatt in eine, in schönen glänzenden wasserhellen Prismen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_3 + {}^1/_2H_2O$, welche ich nach vorläufigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen als die Oxycarbonsäure eines Aethylpyridins betrachten muss:

$$C_8H_9NO_3 = C_5H_2(C_2H_5)N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}.$$

Diese Säure zerfällt schon bei 160° in Kohlensäure und einen sehr hoch siedenden neutralen Körper von der Zusammensetzung C_7H_9NO, wahrscheinlich ein Oxy-Aethylpyridin: $C_5H_3(C_2H_5)N.OH$. Letzteres bildet ein in der Kälte erstarrendes Oel und giebt ein in rothen wasserfreien Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4$.

Ganz analog der Komansäure verhält sich die Komensäure gegen Aethylamin; hier entsteht die Verbindung $C_8H_9NO_4$, wahrscheinlich Dioxy-Aethylpyridincarbonsäure. Anilin und Komensäure geben das phenylirte Produkt $C_{12}H_9NO_4$. Beide Säuren krystallisiren sehr schön aus Wasser, sind darin aber leicht löslich.

Durch diese neuen Beobachtungen ist die Umwandlung der Mekonsäure in Derivate des Pyridins noch mehr complicirt worden, und ich glaube, dass zur befriedigenden Erklärung derselben noch viel Versuche und viel Geduld nöthig sein werden.

Hannover, Laboratorium der technischen Hochschule, 14. Mai 1884.

„De mortuis nil nisi bene; sed non nimis!“

Im letzten Hefte (No. 7) der Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft hat A. W. Hofmann dem unlängst verstorbenen Dumas einen vorläufigen kurzen Nachruf gewidmet, welcher, wie Hofmann das liebt, von das billige Maass überschreitenden Ausdrücken überschwenglicher Lobeserhebungen überfliesst in dem Grade, dass dieselben den Widerspruch herausfordern, und dass, was Hofmann sicher nicht beabsichtigt hat, dadurch das Ansehen des Verlobten[1]) mehr verkleinert als gehoben wird.

In dem kurzen Nachruf heisst es:

„Mit Dumas ist der letzte der grossen chemischen For-
„scher von dem Schauplatz abgetreten, welche den während
„des dritten und vierten Decenniums in das Gebiet der che-
„mischen Erscheinungen Eindringenden so lange als Land-
„marken gedient haben, nach denen sie ihren Curs steuerten.“[2])

„Auf die jüngere Generation der Fachgenossen können
„Namen, wie Liebig und Wöhler, wie Mitscherlich,
„Rose und Magnus, wie Faradey und Graham, wie
„Regnault und Dumas[3]*) begreiflich nicht denselben Zauber*
„üben, mit denen sie uns Aeltere erfüllen.“

„Die ragende (?) Gestalt des Mannes, dem diese Worte
„der Dankbarkeit und Bewunderung gewidmet sind, erscheint
„eine andere in den Augen des niedergehenden als des auf-
„strebenden Forschergeschlechts.“[4])

---

[1]) „Verlobten“ i. e. „durch übertriebenes Lob Geschädigten“.

[2]) Das gilt sicher von Berzelius, Liebig, Wöhler, Regnault u. A., aber nicht von Dumas.

[3]) Und Berzelius?

[4]) Ich bin entgegengesetzter Meinung. Die, welche zum aufstrebenden Forschergeschlecht gehören, und welche ihr Urtheil über die grossen Chemiker früherer Jahrzehnte nicht aus Lehrbüchern, sondern durch eingehende Lektüre der Originalarbeiten sich zu bilden streben, vermögen sich ein viel unbefangeneres Urtheil zu bilden, als die Zeitgenossen, Hofmann müsste denn die modernen Epigonen im Auge haben, welche nichts lesen, nichts weiter studiren, als die Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft.

„Geraume Zeit hindurch hat der König des Waldes[1]*), allseitig bis in die weiteste Entfernung hin die Blicke fesselnd, sein Haupt über die Wipfel der Nachbarbäume erhoben.*[2]*) Aber schon ist der junge Wald emporgeschossen, schon fehlt es nicht an hochgewachsenen Stämmen in der Umgebung. Man könnte glauben, der Riese sei kleiner geworden, aber jetzt, nachdem er verschwunden, zeigt uns die Lücke, die er gelassen, wie tief seine Wurzeln den Boden durchsetzten, wie weit sich nach allen Seiten hin seine Aeste verzweigten, wie hoch sein Gipfel in die Lüfte ragte!“*

Es ist mir peinlich, hiergegen Einspruch thun zu müssen. Solche Verherrlichung, wie sie hier Dumas zu Theil wird, würde gerechtfertigt sein, wenn sie Berzelius oder Liebig gälte, würde auch am Platze sein, wenn sie später A. W. Hofmann zu Theil wird, dem unermüdlichen Forscher in der Chemie, durch dessen Ausscheiden aus der Zahl der lebenden Chemiker dereinst wirklich eine sehr empfindliche Lücke entsteht; aber nach Dumas' Tode ist keine Lücke wahrnehmbar, höchstens macht solche sich in der Pariser Akademie der Wissenschaften fühlbar, welche, zumal jetzt auch Wurtz gestorben ist, in grosser Verlegenheit sein wird, die zwei leeren Plätze auszufüllen.

Dumas' vornehmste chemische Leistungen fallen in die letzten Jahre des vierten und die ersten des fünften Decenniums dieses Jahrhunderts, wo er durch sehr exakte Analysen das Atomgewicht des Kohlenstoffs feststellte, wo er seine schöne Methode der Dampfdichtebestimmung veröffentlichte, wo er mit Peligot den Holzgeist und dessen Verbindungen untersuchte, und wo er die folgereiche Entdeckung machte, dass Chlor in den organischen Verbindungen den Wasserstoff ersetzen kann, woraus die richtigen Schlüsse zu ziehen er selbst freilich nicht vermocht hat, was zu thun er anderen Chemikern überliess.

Später, d. h. in den letzten 40 Jahren, ist Hervorragendes von Dumas nicht mehr geleistet, und es kann deshalb

[1]) Der Wald gilt doch als Symbol der Dunkelheit.

[2]) Dumas hat das allerdings erstrebt, aber ohne Erfolg.

von einer Lücke, die sein Tod gerissen, füglich nicht die Rede sein, eben so wenig, wie wir in ihm einen „Riesen der Chemie“ erblicken.

Die Dumas von A. W. Hofmann gespendeten Lobpreisungen sind übertrieben, schiessen weit über das Ziel hinaus, thun dadurch seinem Ansehen Schaden.

Wenn ich das Wort wiederhole: „De mortuis nil nisi bene“, so geschieht das natürlich mit dem Vorbehalte: „sed non nimis“ d. h. „Maasshalten im Lob, sich dabei nicht zu sehr von der Wahrheit entfernen“!

Leipzig, 20. Mai 1884.

H. Kolbe.

Ueber neutrale Salze des Didymoxyds und über die Valenz des Didyms;

von

A. Cossa.[1])

Das vor einigen Jahren von dem Verf. untersuchte wolframsaure Didymoxyd erwies sich isomorph mit dem wolframsauren Kalk; diese Thatsache, sowie die, dass sich der Kalk des letzteren partiell durch Didymoxyd ohne Aenderung der Krystallform ersetzen lässt, führt zu der Ansicht, das wolframsaure Didymoxyd sei dem Kalksalz analog zusammengesetzt, das Didym demnach ein zweiwerthiges Metall, wie das Calcium. Dem gegenüber steht die jetzt fast allgemein adoptirte Annahme, dass Didymoxyd nach der Formel Di_2O_3 zusammengesetzt sei, welche Annahme durch Beobachtungen über die specifische Wärme des Didyms gestützt wird.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 98, 990.

Molybdänsaures Didymoxyd, durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Didymoxyd und von neutralem molybdänsauren Natron als amorpher Niederschlag gewonnen, lässt sich durch Schmelzen bei hoher Temperatur und nachheriges Erstarren in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche, sorgfältig gemessen, sich als isomorph mit natürlichem molybdänsauren Blei erwiesen. Auch in letzterem lässt sich ein Theil des Bleies durch Didym ohne Aenderung der Krystallgestalt ersetzen, so dass für beide Salze die analoge Zusammensetzung: MoO_4Di und MoO_4Pb wahrscheinlich ist.

Die Entscheidung der Frage, ob Didym als zwei- oder als dreiwerthiges Element in seinen Verbindungen fungirt, wird sich definitiv erst geben lassen, wenn es — wie neuerdings beim Beryllium — gelingt, die Dampfdichte einer Didymverbindung zu bestimmen.

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald.

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Dritte Abhandlung.

Die Inversion des Rohrzuckers.

Seit Biot's grundlegenden Untersuchungen über die Aenderungen, welche das optische Drehungsvermögen von Rohrzuckerlösungen durch den Einfluss der Säuren erfährt, haben mehrere Forscher sich um die genauere Kenntniss der hierbei stattfindenden Erscheinungen bemüht. Von den Arbeiten, welche sich auf die durch die „Inversion" hervorgebrachte chemische Aenderung der Zuckermolekel beziehen, soll hier abgesehen werden; diese ist als eine Spaltung unter Wasseraufnahme, eine „hydrolytische" Reaction erkannt worden, und hängt von der Natur der einwirkenden Säure nicht ab, wenigstens bei niederen Temperaturen und grösseren Verdünnungen, die hier allein in Frage kommen. Dagegen werden diejenigen Untersuchungen unsere Aufmerksamkeit fesseln, durch welche der Mechanismus der fraglichen „katalytischen" Reaction, was die Beziehungen derselben zur Zeit, Temperatur und Natur der Säuren anlangt, erforscht werden sollte.

Schon Biot hat die grosse Bedeutung dieses Problems hervorgehoben: „Des observations comparatives, faites ainsi sur divers acides employés à des doses connues, liées à leurs pois atomiques, présenteraient vraisemblablement des résultats très dignes d'intérêt; mais je n'avais ni les moyens ni les connaissances nécessaires pour les suivre fructueusement sous ce rapport."

In einer Beziehung wurde bereits 1850 das Problem von Wilhelmy[1]) mit Erfolg bearbeitet, indem derselbe das Gesetz des Verlaufes der Inversion in der Zeit ermittelte.

[1]) Pogg. Ann. 81, 413 u. 499 (1850).

Unter der (speciell bewiesenen) Voraussetzung, dass zwischen der invertirenden Säure und dem Zucker keinerlei Bindung stattfindet, stellt Wilhelmy die Gleichung auf

$$-\frac{dZ}{d\tau} = M.Z.S,$$

wo Z die zur Zeit τ vorhandene Zuckermenge, S die Säuremenge und M eine Constante bedeutet. Die Gleichung drückt aus, dass die in jedem Zeitelement $d\tau$ invertirte Zuckermenge dZ proportional der jeweilig vorhandenen Gesammtmenge Z des unveränderten Zuckers ist. Ist Z_0 diese Menge zu Anfang der Reaction, wo $\tau = a$ ist, so folgt durch Integration

$$lZ_0 - lZ = MS\tau \text{ oder } l\frac{Z_0}{Z} = MS\tau$$

wo l den natürlichen Logarithmus bedeutet.

Wilhelmy erwies die Richtigkeit dieser Gleichung auf zweierlei Weise. Einmal indem er zu verschiedenen, genau gemessenen Zeiten die optische Drehung einer auf constanter Temperatur gehaltenen säurehaltigen Zuckerlösung bestimmte, wobei sich $l\frac{Z_0}{Z}$ proportional der Zeit τ ergab, sodann indem er gleiche Säuremengen auf verschiedene Zuckermengen einwirken liess, und feststellte, dass gleiche Bruchtheile der Letzteren nach gleichen Zeiten invertirt waren; die Grösse $l\frac{Z_0}{Z}\tau$ erwies sich also unabhängig von der Zuckermenge. Dagegen wirkten die Säuren nicht proportional ihrer Menge, sondern in concentrirteren Lösungen verhältnissmässig stärker, als in verdünnteren. Auch über den Einfluss der Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit, der schon von Biot als sehr erheblich erkannt worden war, hat Wilhelmy Versuche angestellt, die er durch eine ziemlich complicirte Formel darzustellen versucht hat. Die Arbeit von Wilhelmy blieb trotz ihrer Bedeutung unbeachtet; keiner der späteren Autoren, die über dasselbe Problem gearbeitet haben, hat sie angeführt.

Im Jahre 1862 erschien über denselben Vorgang der Zuckerinversion eine ausgedehnte Arbeit von Löwenthal

und Lenssen,[1]) in welcher die Beziehung zwischen der chemischen Verwandtschaft und der Inversionsgrösse in den Vordergrund tritt. Die Autoren deuten auf diesen Gesichtspunkt als den entscheidenden für die Auffassung der von ihnen festgestellten Thatsachen in ihrer Abhandlung hin, ohne sich jedoch genauer über die Beschaffenheit dieser Beziehungen auszusprechen; sie verweisen auf später zu publicirende Erörterungen darüber; mir sind dieselben jedoch nicht zu Gesicht gekommen.

Trotz der unvollkommenen Methode der Versuche ermittelten die Autoren eine Fülle von wichtigen Thatsachen, die sie freilich nur in grossen Zügen feststellen, nicht aber exact messen konnten. Ich kann dieselben nicht einmal andeutend zusammenfassen, so zahlreich sind sie; in der Folge wird sich häufig Gelegenheit bieten, auf einzelne derselben zurückzukommen. Hier mag nur erwähnt werden, dass sie die Inversionsgeschwindigkeit für äquivalente Mengen von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Salpetersäure und Chlorsäure gleich, für Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Essigsäure zunehmend geringer fanden. Ich will schon an dieser Stelle hervorheben, dass diese Reihenfolge völlig mit der der Affinitätsconstanten der genannten Säuren übereinkommt.

Ueber die von Wilhelmy, sowie von Löwenthal und Lenssen ermittelten Thatsachen ist die spätere Forschung nicht hinausgelangt. Fleury[2]) bestätigte 1876 das logarithmische Gesetz des Inversionsverlaufes und bemühte sich vergeblich, einen Zusammenhang zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der sonstigen Eigenschaften der Säuren zu ermitteln, und neuerdings hat Urech[3]) sich wiederholt mit einzelnen bezüglichen Fragen beschäftigt.

Bei Gelegenheit einer jüngst mitgetheilten Arbeit über die Katalyse des Methylacetats durch verdünnte Säuren[4]) wies ich auf die Analogie dieses Vorganges mit der Inver-

[1]) Dies. Journ. 85, 321 u. 401 (1862).
[2]) Ann. chim. phys. [5] 7, 381 (1876).
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1696 (1880).
[4]) Dies. Journ. [2] 28, 495 (1883).

sion des Rohrzuckers hin, und sprach die Vermuthung aus, dass die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges ebenso wie die des ersteren durch die Affinitätsgrössen der Säuren bedingt sei. Gegenwärtig habe ich die Prüfung dieser durch die oben erwähnten Bestimmungen von Löwenthal und Lenssen zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhobenen Annahme ausgeführt, und habe dieselbe in vollem Umfange bestätigt gefunden. In der That scheint die Inversionsmethode von allen bisher versuchten Verfahren zur Bestimmung von Affinitätsgrössen die genaueste und allgemeinste zu sein; in Bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung wird sie nur von der Methylacetat-Methode übertroffen.

Folgendermassen waren die Versuche angeordnet. Von einer 40- bis 50proc., vollkommen klar filtrirten Lösung von reinem Candiszucker wurden 10 Ccm. mit dem gleichen Volum der zu untersuchenden Säurelösung von normalem Gehalt, ein Aeq. im Liter, in einem passenden Gläschen zusammengebracht und nach dem Verschluss mit einem paraffinirten Korkpfropfen in den Thermostat gestellt, dessen Temperatur 25° betrug. Nach Verlauf einer angemessenen Zeit brachte ich die Lösung in das 20 Cm. lange, von einem Wassermantel umgebene Rohr eines Polarisationsapparates, welches durch einen Wasserstrom aus einem grossen Vorrathgefäss auf 25° vorgewärmt war und während der ganzen Beobachtungsdauer bei dieser Temperatur erhalten wurde, und bestimmte die Drehung. Zu den Versuchen diente ein Halbschatten-Apparat nach Laurent,[1]) dessen Kreistheilung am Nonius Minuten ablesen liess. Während zweier Minuten wurden fünf Einstellungen gemacht; das Mittel derselben nahm ich als für die Mitte dieser Zeit giltig an. Nach der Beobachtung wurde die Lösung wieder in das Gläschen, welches inzwischen im Thermostaten verweilte, zurückgebracht, so dass mit derselben Menge von 20 Ccm. Flüssigkeit eine beliebige Anzahl von Beobachtungen ausgeführt werden konnte.

---

[1]) Von Schmidt u. Haensch, Berlin, in guter Ausführung geliefert.

Die Schärfe der Einstellung ist bei dem genannten Apparate eine sehr grosse; die einzelnen Ablesungen differiren, wenn die Lösungen vollkommen klar sind, nur um wenige Minuten, und das Mittel ist auf einen Bruchtheil einer Minute sicher. Sind die Lösungen nach wiederholten Beobachtungen durch Staub etwas getrübt, so nimmt die Sicherheit der Einstellung ab; das Mittel ist indessen auf 2—3 Minuten zuverlässig. Die hier möglichen Fehler sind stets nur gering gegenüber den durch die geringsten Ungleichheiten der Temperatur verursachten, die ich nicht habe vollständig beseitigen können, und die sich bei der grossen Schärfe der polarimetrischen Methode überall auf das deutlichste geltend machen. Ich habe bei den vorliegenden, der ersten Orientirung gewidmeten Bestimmungen nicht die vollständige Beseitigung dieser Fehlerquelle angestrebt; ihr Einfluss auf das Endresultat ist nicht so gross, um die zu ziehenden Schlüsse irgendwie zu gefährden, und sie wird zudem durch die doppelte Ausführung aller Bestimmungen nahezu unschädlich gemacht.

Um aus dem Verhältniss der während der Inversion beobachteten zur ursprünglichen Drehung den Antheil des invertirten Zuckers zu bestimmen, hat man bisher von vornherein angenommen, dass die Aenderung der Drehung proportional der Aenderung des Gehaltes sei, oder mit anderen Worten, dass die verschiedenen Zuckerarten sich optisch nicht beeinflussen. Wenn auch diese Annahme jedenfalls nicht weit von der Wahrheit entfernt ist, so schien es mir doch nicht überflüssig, ihre Genauigkeit zu prüfen. Eine bestimmte Menge Zuckerlösung wurde mit Schwefelsäure invertirt, und nach der Entfernung der letzteren mittelst Bariumcarbonats, in wechselnden Verhältnissen mit nicht invertirter Zuckerlösung gemengt und auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Dabei stellte ich zunächst ein Gemenge gleicher Volume beider Lösungen dar, und brachte dann gleiche Volume des Gemenges und der ursprünglichen Lösungen zusammen; die erhaltenen Flüssigkeiten wurden wieder mit gleichen Volumen der ursprünglichen Lösungen gemischt u. s. w. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate:

Rohrzucker.	Invertirter Zucker.	Drehungswinkel beob.	ber.
1	0	33,00°	—
15/16	1/16	30,35	30,37°
7/8	1/8	27,74	27,74
3/4	1/4	22,50	22,49
1/2	1/2	11,97	11,97
1/4	3/4	1,49	1,46
1/8	7/8	— 3,75	— 3,78
1/16	15/16	— 6,38	— 6,41
0	1	—	— 9,04

Man überzeugt sich, dass die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Drehungswinkel nur geringfügig sind, und die Versuchsfehler nicht überschreiten, so dass die Berechnung der invertirten Zuckermenge aus der beobachteten Drehung vollständig zulässig ist.

Das gleiche Resultat geht auch daraus hervor, dass man aus den beobachteten Winkeln für die Inversionsconstante gleichbleibende Werthe erhält, unabhängig von dem Mengenverhältniss zwischen unverändertem und invertirtem Zucker. Als Beispiel dafür, sowie für den durchschnittlichen Grad der Genauigkeit, welche sich bei diesen Beobachtungen erreichen lässt, diene eine Versuchsreihe mit Milchsäure. Die benutzte Zuckerlösung drehte, mit dem gleichen Volum indifferenter Flüssigkeit vermischt, 34,50° nach rechts; nach stattgehabter Inversion war die Drehung — 10,77°, so dass im Ganzen ein Bogen von 45,27° durchlaufen wurde. Unter t ist die Zeit angegeben, unter w die beobachtete Ablenkung; die übrigen Columnen werden alsbald ihre Erklärung finden.

t	w		Mittel.	$\log \frac{b}{b-x}$	10,4 Ccm.
1435	31,11°	31,08	31,10°	337	0,2348
4315	25,11	25,01	25,06	1017	0,2359
7070	20,24	20,08	20,16	1656	0,2343
11360	14,05	13,90	13,98	2623	0,2310
14170	10,72	10,49	10,61	3261	0,2301
16935	7,61	7,52	7,57	3923	0,2316
19815	5,09	5,07	5,08	4562	0,2291
29925	— 1,65	— 1,64	— 1,65	6964	0,2330
					0,2328

Für die Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten der Inversion gilt die oben mitgetheilte Formel von Wilhelmy, welche identisch ist mit der, die in meiner vorigen Arbeit über die Katalyse des Methylacetats benutzt und mit den Thatsachen übereinstimmend befunden wurde. Wenden wir die dort gebrauchte Bezeichnungsweise wieder an, so haben wir:

$$\log \frac{b}{b-x} = a \cdot c \cdot t,$$

wo b die gesammte, x die zur Zeit t invertirte Zuckermenge bedeutet, während a und c von der Menge und Natur der Säuren abhängig ist. Zieht man vergleichbare, d. h. äquivalente Säuremengen in Betracht, so bleibt der Werth von a unverändert und c ist die Geschwindigkeitsconstante der Inversion, deren enge Beziehungen zur Affinitätsgrösse der Säuren aus den weiter unten mitgetheilten Messungen hervorgehen wird.

Im Ausdruck $\log \frac{b}{b-x}$ ist bei obiger Tabelle $b = 34{,}50^0 + 10{,}77^0 = 45{,}27^0$ zu setzen; es ist dies der Winkel, welcher bei der Inversion der benutzten Zuckerlösung durchlaufen wird. Für x haben wir, da die Aenderung der Polarisationsebene der umgewandelten Zuckermenge streng proportional gefunden wurde, $x = 34{,}50 - w$, wo 34,50 die Drehung der unveränderten Zuckerlösung und w der abgelesene Winkel ist. Bei der praktischen Ausrechnung benutzt man statt $\log \frac{b}{b-x}$ besser die identische Form $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ oder $\log 1 - \log \left(1-\frac{x}{b}\right)$, was, da $\log 1 = o$, übergeht in $-\log \left(1-\frac{x}{b}\right)$. Am Schlusse dieser Abhandlung werde ich eine Tabelle über die Funktion $-\log \left(1-\frac{x}{b}\right)$ mittheilen, aus welcher der Werth derselben mit vollkommen ausreichender Genauigkeit abgelesen, resp. interpolirt werden kann.

In der obigen Tabelle sind die Werthe von $\log \frac{b}{b-x}$

zur Vermeidung von Nullen mit 10000 multiplicirt. Die letzte Columne bringt die Quotienten dieser Werthe, dividirt durch die Zeit, welche der Theorie nach constant sein sollen. Wie man sieht, ist diese Bedingung sehr annähernd erfüllt. Die Constante hat den Werth $\log \frac{b}{b-x} / t = ac$. Setzen wir nun ein für allemal fest, dass für solche Lösungen, in welchen ein Grammäquivalent der Säure im Liter Flüssigkeit enthalten ist, a gleich Eins sein soll, so ist für die eingehaltenen Verhältnisse in obiger Tabelle $a = {}^1/_2$ zu setzen, da die normalen Säurelösungen mit einem gleichen Volum Zuckerlösung verdünnt worden sind. In Zukunft werde ich stets die Werthe $c = \log \frac{b}{b-x} / at$ mit den Namen der Inversions-, resp. Geschwindigkeitsconstante bezeichnen, wobei t in Minuten ausgedrückt werden soll. Neben diesen Werthen c, welche unbequem klein sind, da sie nie grösser als 0,005 werden, sollen gleichzeitig die 10000mal grössere C für den praktischen Gebrauch eingeführt werden. Aus der oben für Milchsäure mitgetheilten Tabelle ergiebt sich dann $C = 0.4656$.

In dieser Weise sind die Inversionsconstanten einer grösseren Anzahl von Säuren untersucht worden. Ich lasse zunächst das Beobachtungsmaterial folgen.

Tab. I. Salzsäure.

t	w			$\log b - (b-x)$	Ca
	I.	II.	Mittel.		
0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,94	16,96	16,95	1221	21,80
116	10,39	10,37	10,38	2527	21,79
176	5,48	5,44	5,46	3844	21,85
236	1,87	1,83	1,85	5157	21,85
371	— 3,27	— 3,28	— 3,28	8182	22,08
∞	— 8,41	— 8,34	— 8,38	—	—
					21,87

C = 43,74

In der ersten Reihe ist unter $t = o$ der Drehungswinkel der benutzten Zuckerlösung nach der Verdünnung mit einem gleichen Volum Wasser, unter $t = w$ der des vollständig

invertirten Zuckers, welcher nach passender Zeit[1]) beobachtet wurde, gegeben. Die kleinen Verschiedenheiten in letzterem Werthe, die sich in den nachfolgenden Tabellen zeigen, rühren von den Versuchsfehlern beim Abmessen, sowie vielleicht von der Verdunstung her; ich habe es für genauer gehalten, jede Tabelle mit dem zugehörigen Endwerthe zu berechnen, statt aus allen für dieselbe Zuckerlösung beobachteten Endwerthen das Mittel zu nehmen, und damit die Rechnung auszuführen.

Tab. II. Bromwasserstoff.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,12	16,02	16,07	1374	24,53
116	9,24	9,11	9,19	2813	24,25
176	4,24	4,09	4,18	4269	24,25
236	0,67	0,55	0,61	5722	24,27
371	— 4,24	— 4,28	— 4,26	9136	24,62
∞	— 8,34	— 8,36	— 8,35	—	24,38
			C = 48,76		

Tab. III. Salpetersäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	17,02	16,96	16,99	1216	21,71
116	10,32	10,29	10,41	2523	21,75
176	5,53	5,47	5,50	3842	21,84
236	1,88	1,87	1,88	5162	21,90
371	— 3,25	— 3,31	— 3,28	8210	22,18
∞	— 8,35	— 8,31	— 8,33	—	21,87
			C = 43,74		

Tab. IV. Chlorsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,73	16,78	16,76	1258	22,47
116	10,07	10,06	10,07	2612	22,52
176	15,12	15,15	15,14	3971	22,58
236	1,61	1,53	1,67	5263	22,42
371	— 3,58	— 3,58	— 3,58	8545	23,04
∞	— 8,28	— 8,22	— 8,25	—	22,61
			C = 45,22		

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 28, 452 (1883).

Tab. V. Schwefelsäure.

t	w			$\log b-(\log b-x)$	
0	25,02	25,06	25,04	—	—
58	20,17	20,22	20,20	684	11,80
114	16,25	16,31	16,28	1331	11,68
197	11,32	11,36	11,34	2315	11,75
268	8,28	8,31	8,30	3052	11,61
394	3,32	3,38	3,35	4602	11,69
585	— 1,43	— 1,35	— 1,39	6909	11,82
∞	— 8,12	— 8,17	— 8,15	—	11,72

C = 23,44

Tab. VI. Aethylschwefelsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
55	16,94	16,92	16,93	1227	21,91
115	10,41	10,35	10,38	2534	21,85
175	5,52	5,48	5,50	3849	21,86
235	2,07	— 1,99	2,03	5100	21,62
375	— 3,34	— 3,37	3,36	8309	22,08
∞	— 8,28	— 8,32	— 8,30	—	21,86

C = 43,72

Tab. VII. Isäthionsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
55	17,51	17,53	17,52	1124	20,08
115	11,37	11,26	11,32	2318	19,99
175	6,63	6,54	6,59	3511	19,95
235	2,99	2,94	2,97	4714	19,97
375	— 2,63	— 2,58	— 2,61	7655	20,37
∞	— 8,34	— 8,33	— 8,34	—	20,07

C = 40,14

Tab. VIII. Aethylsulfonsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	17,61	17,56	17,59	1116	19,92
116	11,47	11,36	11,42	2300	19,83
176	6,68	6,60	6,64	3509	19,93
236	3,14	3,02	3,08	4690	19,87
376	— 2,32	— 2,47	— 2,40	7555	20,08
∞	— 8,26	— 8,24	— 8,25	—	19,93

C = 39,86

Tab. IX. Benzolsulfonsäure.

t	w			$\log b-(\log b-x)$	
0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,57	16,57	16,57	1288	22,99
126	9,95	9,88	9,92	2636	22,72
176	5,02	4,98	5,00	3988	22,65
236	1,51	1,33	1,42	5349	22,68
376	— 3,78	— 3,79	— 3,79	8665	23,06
∞	— 8,36	— 8,33	— 8,34	—	22,82

C = 45,64

Tab. X. Ameisensäure.[1])

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	29,67	29,70	29,69	485	0,338
3241	24,34	24,69	24,52	1083	0,334
4265	21,64	21,96	21,80	1432	0,336
7368	14,56	15,34	14,45	2529	0,343
8620	12,28	13,33	12,81	2847	0,319
10112	9,74	10,68	10,21	3341	0,330
10807	7,27	7,96	7,62	3919	0,332
14465	3,75	4,78	4,27	4792	0,345
20105	— 1,49	— 0,60	— 1,05	6687	0,333
—	—		C = 0,670		0,335

Tab. XI. Essigsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
7255	28,17	28,17	28,17	654	0,0903
14485	22,92	22,93	22,93	1284	0,0886
21640	18,52	18,62	18,57	1887	0,0873
30262	14,08	14,22	14,15	2702	0,0894
54745	4,96	5,43	5,20	4523	0,0826
			C = 0,1752		0,0876

Tab. XII. Isobuttersäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
7875	29,03	29,10	29,07	555	0,0753
14470	24,55	24,71	24,63	1069	0,0739
21570	20,52	20,74	20,63	1594	0,0740
30240	16,41	16,53	16,47	2209	0,0730
54780	7,49	7,71	7,60	3837	0,0701
			C = 0,1466		0,0733

[1]) Drehungswinkel der vollständig invert. Zuckerlösung — 10,77.

Tab. XIII. Monochloressigsäure.

t	w			$\log b - (\log b - x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
576	28,66	28,53	28,60	607	1,054
1435	21,05	21,13	21,09	1527	1,064
2875	11,58	11,68	11,63	3039	1,063
3225	9,85	9,99	9,92	3400	1,054
3440	8,78	8,98	8,88	3628	1,055
4270	5,26	5,29	5,28	4508	1,055
5728	0,28	0,43	0,36	6102	1,065
			$C = 2{,}118$		1,059

Tab. XIV. Dichloressigsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
175	24,88	24,80	24,84	1043	5,96
445	14,14	14,09	14,12	2607	5,88
1435	— 4,47	— 4,53	— 4,41	8555	5,96
1595	— 5,55	— 5,53	— 5,54	9414	5,90
2005	— 7,79	— 7,73	— 7,76	11925	5,94
			$C = 11{,}86$		5,93

Tab. XV. Trichloressigsäure.

0	25,02	25,06	25,04	—	—
60	18,15	18,21	18,18	1014	16,90
118	13,14	13,16	13,15	1936	16,41
200	7,65	7,62	7,63	3249	16,25
266	4,23	4,20	4,22	4316	16,34
397	— 0,62	— 0,60	— 0,61	6498	16,36
587	— 4,48	— 4,49	— 4,49	9725	16,56
∞	— 8,03	— 8,05	— 8,04	—	16,47
			$C = 32{,}94$		

Tab. XVI. Glycolsäure.[1])

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1025	23,05	23,11	23,08	290	0,283
4246	16,88	17,01	16,95	1233	0,291
7123	12,56	12,68	12,62	2050	0,288
8092	11,33	11,41	11,37	2321	0,287
8637	10,57	10,76	10,67	2479	0,287
10015	9,02	9,10	9,06	2861	0,286
24000	— 1,30	— 1,35	— 1,33	6819	0,284
			$C = 0{,}572$		0,286

[1]) Drehungswinkel der vollständig invert. Zuckerlösung — 8,33.

Tab. XVII. Milchsäure.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	31,11	31,08	31,10	340	0,2370
4315	25,11	25,01	25,06	1017	0,2359
7070	20,24	20,08	20,16	1656	0,2343
11360	14,05	13,90	13,98	2623	0,2310
14170	10,72	10,49	10,61	3261	0,2301
16935	7,61	7,52	7,57	3962	0,2340
19815	5,09	5,07	5,08	4562	0,2291
29925	— 1,65	— 1,64	— 1,65	6964	0,2330
			C = 0,4660		0,2330

Tab. XVIII. Methylglycolsäure.

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1048	22,17	22,21	22,19	415	0,396
4264	14,27	14,36	14,32	1712	0,402
7144	9,12	9,08	9,10	2852	0,399
8108	7,63	7,66	7,65	3228	0,398
8651	6,92	6,94	6,93	3429	0,397
10031	5,21	5,18	5,20	3954	0,394
24050	— 4,51	— 4,52	— 4,52	9461	0,393
			C = 0,704		0,397

Tab. XIX. Aethylglycolsäure.

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1037	23,01	23,00	23,01	300	0,290
4252	16,54	16,59	16,57	1300	0,306
7135	12,13	12,17	12,15	2148	0,301
8095	10,67	10,64	10,66	2478	0,306
8640	10,18	10,22	10,20	2583	0,299
10019	8,56	8,63	8,60	2977	0,297
24011	— 1,85	— 1,79	— 1,82	7122	0,297
			C = 0,600		0,300

Tab. XX. Methylmilchsäure.

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1071	22,90	22,98	22,94	310	0,290
4276	16,47	16,48	16,48	1316	0,308
7157	11,84	11,83	11,84	2214	0,309
8120	10,60	10,61	10,61	2489	0,306
8665	9,89	9,95	9,92	2652	0,306
10043	8,30	8,36	8,33	3045	0,303
24085	— 2,04	— 2,13	— 2,09	7310	0,304
			C = 0,608		0,304

Tab. XXI. Diglycolsäure.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	25,23	25,27	25,25	—	—
1075	20,73	20,90	20,86	609	0,567
4288	10,42	10,49	10,46	2526	0,589
7177	4,36	4,27	4,32	4244	0,591
8131	2,68	2,73	2,71	4836	0,594
8611	2,24	2,08	2,16	5058	0,587
10051	0,45	0,36	0,41	5850	0,582
24043	— 6,90	— 6,86	— 6,88	13748	0,572
			C = 1,166		0,583

Tab. XXII. Brenztraubensäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
176	31,90	32,02	31,96	253	1,436
1335	17,53	17,55	17,54	2042	1,428
2875	6,88	7,04	6,96	4075	1,418
3240	5,04	5,14	5,09	4559	1,406
3458	3,93	3,94	3,94	4886	1,413
4285	0,50	0,50	0,50	6050	1,413
5743	— 3,91	— 3,81	— 3,86	8170	1,422
			C = 2,838		1,419

Tab. XXIII. Glycerinsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1642	28,53	28,54	28,54	613	0,373
3405	22,84	23,09	22,97	1275	0,376
5975	16,12	16,32	16,22	2249	0,377
8709	10,46	10,67	10,57	3269	0,376
12082	5,60	5,17	5,39	4482	0,372
			C = 0,750		0,375

Tab. XXIV. Oxyisobuttersäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	31,06	31,07	31,07	343	0,239
2875	28,08	27,94	28,01	672	0,234
5700	22,85	22,80	22,83	1297	0,228
9840	16,32	16,52	16,42	2217	0,225
12700	12,53	11,96	12,25	2755	0,217
15590	9,19	8,59	8,89	3626	0,233
18340	6,45	6,09	6,27	4248	0,231
28630	— 0,94	— 1,16	— 1,05	7158	0,250
			C = 0,4642		0,2321

Tab. XXV. Oxalsäure.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
235	25,90	25,95	25,93	911	3,88
415	20,43	20,33	20,38	1625	3,92
1435	1,51	1,61	1,56	5657	3,94
1675	— 1,12	— 0,85	— 0,99	7130	4,26
2040	— 4,77	— 4,75	— 4,76	8781	4,30
			C = 8,12		4,00

Tab. XXVI. Malonsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	25,56	25,45	25,51	963	0,671
2875	18,34	18,16	18,25	1934	0,673
4275	12,74	12,51	12,63	2870	0,671
4488	11,99	11,74	11,87	3012	0,671
5260	9,23	9,07	9,15	3568	0,678
5895	7,54	7,41	7,48	3951	0,670
7145	4,26	4,15	4,20	4811	0,674
8744	0,88	1,03	0,96	5871	0,671
18315	— 8,27	— 8,24	— 8,26	12596	0,688
			C = 1,348		0,674

Tab. XXVII. Bernsteinsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
2875	30,85	31,08	30,97	353	0,1228
5714	27,64	28,16	27,90	684	0,1198
12723	20,90	21,73	21,32	1496	0,1176
19972	15,08	16,14	15,61	2349	0,1176
27590	9,51	10,69	10,10	3363	0,1221
52975	— 0,77	+ 0,58	— 0,10	6097	0,1151
			C = 0,2384		0,1192

Tab. XXVIII. Brenzweinsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1437	31,02	31,00	31,01	349	0,243
2875	27,93	28,02	27,98	675	0,245
5710	22,65	22,37	22,51	1339	0,234
9860	16,15	15,93	16,04	2278	0,231
12710	12,19	11,87	12,03	2981	0,235
15610	9,04	8,57	8,81	3644	0,233
18310	6,54	6,05	6,30	4241	0,232
28590	— 0,37	— 1,04	— 0,71	6541	0,229
			C = 0,4680		0,2340

Tab. XXIX. Aepfelsäure.[1])

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	34,17	34,17	34,17	—	—
1435	30,35	30,17	30,26	392	0,273
4315	23,31	23,03	23,17	1210	0,280
7160	17,63	17,17	17,40	1980	0,277
8665	15,01	14,44	14,73	2441	0,282
11325	11,03	10,35	10,69	3177	0,281
14168	7,27	6,72	7,00	3979	0,281
16922	4,44	3,98	4,21	4708	0,278
30091	— 4,31	— 4,34	— 4,33	8268	0,275
					0,2780

$C = 0{,}5760$

Tab. XXX. Citronensäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	29,02	29,17	29,10	552	0,385
4315	20,11	20,35	20,23	1645	0,382
7160	13,38	13,67	13,53	2715	0,379
8620	10,60	10,76	10,68	3247	0,377
9750	8,57	8,86	8,72	3665	0,376
11445	6,00	6,27	6,14	4281	0,374
14170	2,52	2,73	2,63	5291	0,373
16920	— 0,24	— 0,06	— 0,15	6308	0,373
					0,3773

$C = 0{,}7546$

Tab. XXXI. Phosphorsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
415	29,05	29,02	29,04	559	1,347
1435	18,22	18,06	18,14	1950	1,359
2875	7,74	7,69	7,72	3895	1,355
2905	7,49	7,40	7,45	3958	1,362
3268	5,55	5,47	5,51	4453	1,363
3495	4,47	4,47	4,47	4734	1,354
4315	1,21	1,14	1,18	5793	1,342
5775	— 3,45	— 3,40	— 3,43	7910	1,370
					1,357

$C = 2{,}714$

[1]) Die eigene Drehung der Aepfelsäure ist bei der Berechnung berücksichtigt worden.

Tab. XXXII. Arsensäure.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
415	30,29	30,16	30,22	431	1,038
1435	21,51	21,46	21,49	1473	1,026
2875	11,76	11,77	11,77	3033	1,055
3270	9,80	9,75	9,78	3427	1,048
3492	8,51	8,56	8,54	3722	1,065
4315	4,80	4,65	4,73	4660	1,080
			C = 2,104		1,052

Bei der Durchsicht der vorstehenden Tabellen überzeugt man sich zunächst davon, dass überall der Verlauf der Inversion der einfachen theoretischen Voraussetzung gemäss stattfindet, nach welcher die in der Zeiteinheit zerlegte Zuckermenge der ganzen, zur Zeit vorhandenen Zuckermenge proportional ist. Die Werthe der letzten Columne zeigen überall eine genügende Constanz; die noch vorhandenen Schwankungen sind unregelmässig vertheilt, und rühren von Versuchsfehlern verschiedener Art her, deren Einfluss sich durch entsprechende Verbesserungen des Apparates wohl noch beträchtlich wird einschränken lassen.

Die Beziehung der Inversionsconstanten zu den Affinitätsgrössen der Säuren ist gleichfalls überall vorhanden. Ich stelle erstere, sowie ihre Quadratwurzeln unter I und II der nachfolgenden Tabelle zusammen, wobei ich beide Male HCl = 100 gesetzt habe. Unter III sind die Quadratwurzeln der Geschwindigkeitscoëfficienten für die Zersetzung des Methylacetats[1]) daneben gestellt.

	I.	II.	III.
1. Salzsäure	100	100	100
2. Bromwasserstoff	111,4	105,5	99,1
3. Salpetersäure	100,0	100,0	95,7
4. Chlorsäure	103,5	101,8	97,2
5. Schwefelsäure	53,60	73,2	73,9
6. Aethylschwefelsäure	100,0	100,0	99,3
7. Isäthionsäure	91,8	95,9	98,9
8. Aethylsulfonsäure	91,2	95,4	98,9
9. Benzolsulfonsäure	104,4	102,2	99,5

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 449 (1883).

	I.	II.	III.
10. Ameisensäure	1,53	12,4	11,5
11. Essigsäure	0,400	6,32	5,87
12. Isobuttersäure	0,335	5,79	5,18
13. Monochloressigsäure	4,84	22,0	20,8
14. Dichloressigsäure	27,1	52,1	48,0
15. Trichloressigsäure	75,4	86,8	82,6
16. Glycolsäure	1,308	11,4	—
17. Milchsäure	1,066	10,3	9,49
18. Methylglycolsäure	1,815	13,5	—
19. Aethylglycolsäure	1,372	11,7	—
20. Methylmilchsäure	1,390	11,8	—
21. Diglycolsäure	2,67	16,3	—
22. Brenztraubensäure	6,49	25,5	25,9
23. Glycerinsäure	1,715	13,1	—
24. Oxyisobuttersäure	1,062	10,3	9,60
25. Oxalsäure	18,57	43,0	43,0
26. Malonsäure	3,08	17,5	16,9
27. Bernsteinsäure	0,545	7,38	7,04
28. Brenzweinsäure	1,070	10,3	—
29. Aepfelsäure	1,271	11,3	10,9
30. Citronensäure	1,725	13,1	12,8
31. Phosphorsäure	6,21	24,9	—
32. Arsensäure	4,81	21,9	—

Die Columnen II und III stimmen verhältnissmässig gut überein. Da nun in der früheren Arbeit der Parallelismus der Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitsconstanten mit den Affinitätsgrössen nachgewiesen wurde, so gilt die gleiche Beziehung auch für die Inversionsgeschwindigkeiten.

In der vorigen Arbeit war hervorgehoben worden, dass die verhältnissmässige Steigerung der für schwache Affinitäten gefundenen Zahlen gegenüber den durch Theilungsversuche mit Basen, sowie durch Zerlegung des Acetamids gefundenen Werthen von der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers auf das Methylacetat herrühre, dessen der Grösse nach stets gleich bleibender Werth einen um so grösseren Bruchtheil der untersuchten Geschwindigkeit bildet, je kleiner letztere selbst ist. Die Erklärung wurde durch die Thatsache gestützt, dass Wasser allein das Methylacetat wirklich progressiv zerlegt. Eine ähnliche Erklärung ist für die hier untersuchten Vorgänge mit Schwierigkeiten verknüpft. Wasser

allein invertirt den Rohrzucker unter meinen Versuchsbedingungen nicht merklich; ich habe nach zwanzigtägigem Stehen im Thermostat den Drehungswinkel einer wässerigen Zuckerlösung genau ebenso gross gefunden, wie vorher. Indessen ist hierbei geltend zu machen, dass eines der Zersetzungsprodukte des Methylacetats, die Essigsäure, alsbald nachdem die erste Spur einer Zersetzung durch Wasser eingetreten ist, ihrerseits die zerlegende Wirkung auszuüben beginnt, die sich in dem Masse steigert, als der Zerfall fortschreitet. Beim Rohrzucker findet solches nicht statt; die Zersetzungsprodukte derselben üben nicht den geringsten invertirenden Einfluss auf die ursprüngliche Substanz aus. Es ist also ganz gut möglich, dass die specifische Wirkung des Wassers als solches auf Methylacetat wie auf Rohrzucker nahezu die gleiche ist, und dass nur die verschiedene Natur der Zersetzungsprodukte, welche in einem Falle den Zerfall zunehmend beschleunigen, während sie im anderen ohne Einfluss sind, die Verschiedenheit der Erscheinungen bedingt.

Ferner machen mir gewisse Thatsachen, deren experimentelle Durchforschung noch aussteht, und die deshalb hier noch nicht besprochen werden können, wahrscheinlich, dass die durch Theilungsversuche bestimmten Affinitätscoëfficienten unter dem Einfluss einer Fehlerquelle stehen, welche ihre Unterschiede scheinbar vergrössert, indem sie die starken Säuren stärker, die schwachen schwächer erscheinen lässt, als sie wirklich sind; die wahren Affinitätscoëfficienten werden sich daher möglicherweise mehr den in der vorstehenden Tabelle verzeichneten Werthen nähern, als den früher gegebenen. Wie dem aber auch sei, die Reihenfolge und auch in grossen Zügen die numerischen Verhältnisse der Affinitätswerthe bleiben unabhängig von den Methoden dieselben und können als Grundlage weiterer Schlüsse benutzt werden.

Ich will die Besprechung der in früheren Arbeiten erörterten Einflüsse der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre Affinitätsgrössen nicht wiederholen; sie finden sich sämmtlich auch in den neuen Messungen bestätigt.

Früher noch nicht untersucht waren die Aethersäuren der Glycol- und Milchsäure. Dieselben wurden durch Einwirkung von Natriummethylat, resp. -äthylat auf Monochloressigäther und α-Monobrompropionsäureäther, Verseifen der erhaltenen Aether mit Baryt und Ausfällen des letzteren mit Schwefelsäure hergestellt. Unerwarteterweise ist die der Milchsäure isomere Methylglycolsäure $C\begin{cases} H_2 \\ OCH_3 \end{cases} COOH$ nicht nur stärker, als die Milchsäure, sondern auch stärker, als die Glycolsäure selbst; auch die Aethylglycolsäure erweist sich der Glycolsäure gegenüber noch etwas überlegen. Gleiches findet sich bei der Milchsäure und der Methylmilchsäure. Woher diese eigenthümliche Steigerung rührt, bin ich nicht im Stande zu erklären. Indessen stehen diese Thatsachen nicht vereinzelt da; Messungen an den Methyl- und Aethylderivaten der Malonsäure, die in meinem Laboratorium von Herrn Stan. Prauss ausgeführt worden sind, zeigen ähnliche Beziehungen, und in der vorstehenden Tabelle findet sich die Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure der Bernsteinsäure selbst stark überlegen. Welches die Bedingungen sind, unter welchen der Eintritt von Methyl die Affinität abschwächt, wie bei den eigentlich homologen Säuren bisher stets gefunden wurde, und unter welchen Bedingungen das Methyl eine Steigerung der Affinität bewirkt, wie in den erwähnten Fällen, muss weiterer Forschung zu ermitteln überlassen werden. Jedenfalls geht aus den besprochenen Verhältnissen der grosse Einfluss der Constitution auf die Affinitätsgrössen evident hervor.

Wenn man die Brenztraubensäure $CH_3CO.COOH$ als ein Anhydrid der Dioxypropionsäure $CH_3C(OH)_2.COOH$ ansieht, so liegt der Vergleich mit der isomeren Glycerinsäure $CH_2OH.CHOH.COOH$ nahe. Die Affinitätsgrössen der beiden zeigen einen enormen Unterschied, 25,5 gegen 13,1. Dies illustrirt den Einfluss der relativen Lage des zweiten Hydroxyls zum Carboxyl, indem die Steigerung der Affinität bei der benachbarten Lage unverhältnissmässig viel grösser ist, als bei der entfernteren. Dieselbe Beziehung geht auch aus einigen Messungen hervor, welche ich mit der β-Oxy-

propionsäure (aus β-Jodpropionsäure gewonnen, welche ihrerseits aus Glycerinsäure durch Jodphosphor hergestellt war) angestellt habe. Durch einen Unfall bin ich verhindert worden, einen definitiven Werth festzustellen; aus den vorhandenen Messungen ergiebt sich indessen mit ziemlicher Sicherheit die Affinitätsconstante gleich 7,4, während die isomere Milchsäure 10,3 hat. Die Schwächung durch die entferntere Lage des Hydroxyls ist auch hier evident.

Erwähnung verdient ferner die Diglycolsäure (aus Monochloressigsäure durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser hergestellt); sie lässt sich als ein Anhydrid der Glycolsäure auffassen $\left(2CH_2OH.COOH = \begin{matrix} CH_2COOH \\ O \\ CH_2COOH \end{matrix} + H_2O\right)$, deren Affinität durch den Austritt des indifferenten Wassers nicht wesentlich geändert werden kann. Dass sie trotzdem sehr erheblich stärker ist, als die Glycolsäure, lässt sich auf dieselben Ursachen zurückführen, wie die grossen Unterschiede der Glieder der Oxalsäurereihe[1]), indem die Vereinigung zweier Carboxyle in einer Molekel eine gegenseitige Steigerung der sauren Eigenschaften bedingt.

Eine Reihe weiterer Beziehungen, welche sich aus der Tabelle ergeben, lasse ich unerwähnt. Ich verkenne nicht, dass die Erklärungsversuche, welche ich angedeutet habe, nicht viel mehr, als den Werth von Vermuthungen beanspruchen können. Erst auf Grundlage eines sehr viel ausgedehnteren Materials kann an eine zuverlässige Auswerthung des Einflusses der Constitution auf die Affinität gegangen werden. Das ist aber eine Aufgabe, deren Lösung noch Vorarbeiten erfordert, für welche die Kräfte eines Einzelnen nicht reichen.

Von allen bisher ermittelten Methoden der Affinitätsbestimmung ist die in dieser Abhandlung dargelegte am unabhängigsten von Nebenwirkungen. Sie übertrifft darin selbst die Methylacetatmethode, bei welcher noch eine secundäre Reaction, wenn auch in berechenbarer Weise, den

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 492 (1883).

Hauptprocess begleitet. Dazu ist sie von nahezu unbeschränkter Anwendbarkeit, indem sie nur bei den Säuren versagt, für welche kein passendes Lösungsmittel vorhanden ist, oder welche den Zucker angreifen. Ich beabsichtige daher, nach dieser Methode eine systematische Untersuchung der Affinitätsgrössen möglichst zahlreicher Säuren vorzunehmen, und habe bereits die nöthigen Vorbereitungen getroffen, zunächst die anorganischen Säuren zu studiren. Vorbehalten will ich mir dabei nichts. Das Gebiet, dessen Untersuchung hier offen steht, ist so immens, dass nur durch die vereinte Wirkung Vieler eine annähernde Kenntniss desselben gewonnen werden kann. Um den Fachgenossen, welche mit ihnen zugänglichen Objecten ähnliche Bestimmungen auszuführen beabsichtigen, die Arbeit zu erleichtern, füge ich eine Tabelle über die Werthe $\log \frac{b}{b-x}$ oder $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ für alle Werthe von $\frac{x}{b}$ zwischen 0.001 und 0.999 an; die Berechnung der Versuche reducirt sich unter Benutzung derselben auf eine Division und eine im Kopf leicht auszuführende Interpolation.

$$\text{Log} \frac{1}{1-\xi} \text{ von } \xi = 0{,}001 \text{ bis } 0{,}999.$$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0000	0004	0009	0013	0017	0022	0026	0031	0035	0039
01	0044	0048	0052	0057	0061	0066	0070	0074	0079	0083
02	0088	0092	0097	0101	0106	0110	0114	0119	0123	0128
03	0132	0137	0141	0146	0150	0155	0159	0164	0168	0173
04	0177	0182	0186	0191	0195	0200	0205	0209	0214	0218
05	0223	0227	0232	0237	0241	0246	0250	0255	0259	0264
06	0269	0273	0278	0283	0287	0292	0297	0301	0306	0311
07	0315	0320	0325	0329	0334	0339	0343	0348	0353	0357
08	0362	0367	0372	0376	0381	0386	0391	0395	0400	0405
09	0410	0414	0419	0424	0429	0434	0438	0443	0448	0453
10	0458	0462	0467	0472	0477	0482	0487	0491	0496	0501
11	0506	0511	0561	0521	0526	0531	0535	0540	0545	0550
12	0555	0560	0565	0570	0575	0580	0585	0590	0595	0600
13	0605	0610	0615	0620	0625	0630	0635	0640	0645	0650
14	0655	0660	0665	0670	0675	0680	0685	0691	0696	0701
15	0706	0711	0716	0721	0726	0731	0737	0742	0747	0752

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	0757	0762	0768	0773	0778	0783	0788	0794	0799	0804
17	0809	0814	0820	0825	0830	0835	0841	0846	0851	0857
18	0862	0867	0872	0878	0883	0888	0894	0899	0904	0910
19	0915	0921	0926	0931	0937	0942	0947	0953	0958	0964
20	0969	0975	0980	0985	0991	0996	1002	1007	1013	1018
21	1024	1029	1035	1040	1046	1051	1057	1062	1068	1073
22	1079	1085	1090	1096	1101	1107	1113	1118	1124	1129
23	1135	1141	1146	1152	1158	1163	1169	1175	1180	1186
24	1192	1198	1203	1209	1215	1221	1226	1232	1238	1244
25	1249	1255	1261	1267	1273	1278	1284	1290	1296	1302
26	1308	1314	1319	1325	1331	1337	1343	1349	1355	1361
27	1367	1373	1379	1385	1391	1397	1403	1409	1415	1421
28	1427	1433	1439	1445	1451	1457	1463	1469	1475	1481
29	1487	1494	1500	1506	1512	1518	1524	1530	1537	1543
30	1549	1555	1561	1568	1574	1580	1586	1593	1599	1605
31	1612	1618	1624	1630	1637	1643	1649	1656	1662	1669
32	1675	1681	1688	1694	1701	1707	1713	1720	1726	1733
33	1739	1746	1752	1759	1765	1772	1778	1785	1791	1798
34	1805	1811	1818	1824	1831	1838	1844	1851	1858	1864
35	1871	1878	1884	1891	1898	1904	1911	1918	1925	1931
36	1938	1945	1952	1959	1965	1972	1979	1986	1993	2000
37	2007	2013	2020	2027	2034	2041	2048	2055	2062	2069
38	2076	2083	2090	2097	2104	2111	2118	2125	2132	2140
39	2147	2154	2161	2168	2175	2182	2190	2197	2204	2211
40	2218	2226	2233	2240	2248	2255	2262	2269	2277	2284
41	2291	2299	2306	2314	2321	2328	2336	2343	2351	2358
42	2366	2373	2381	2388	2396	2403	2411	2418	2426	2434
43	2441	2449	2457	2464	2472	2480	2487	2495	2503	2510
44	2518	2526	2534	2541	2549	2557	2565	2573	2581	2588
45	2596	2604	2612	2620	2628	2636	2644	2652	2660	2668
46	2676	2684	2692	2700	2708	2716	2725	2733	2741	2749
47	2757	2765	2774	2782	2790	2798	2807	2815	2823	2832
48	2840	2848	2857	2865	2874	2882	2890	2899	2907	2916
49	2924	2933	2941	2950	2958	2967	2976	2984	2993	3002
50	3010	3019	3028	3036	3045	3054	3063	3072	3080	3089
51	3098	3107	3116	3125	3134	3143	3152	3161	3170	3179
52	3188	3197	3206	3215	3224	3233	3242	3251	3261	3270
53	3279	3288	3298	3307	3316	3325	3335	3344	3354	3363
54	3372	3382	3391	3401	3410	3420	3429	3439	3449	3458
55	3468	3478	3487	3497	3507	3516	3526	3536	3546	3556
56	3565	3575	3585	3595	3605	3615	3625	3635	3645	3655
57	3665	3675	3686	3696	3706	3716	3726	3737	3747	3757
58	3768	3778	3789	3799	3810	3820	3830	3840	3851	3862
59	3872	3883	3893	3904	3915	3925	3936	3947	3958	3969

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	3979	3990	4001	4012	4023	4034	4045	4056	4067	4078
61	4089	4101	4112	4123	4134	4145	4157	4168	4179	4191
62	4202	4214	4225	4237	4248	4260	4271	4283	4295	4306
63	4318	4330	4342	4353	4365	4377	4389	4401	4413	4425
64	4437	4449	4461	4473	4486	4498	4510	4522	4535	4547
65	4559	4572	4584	4597	4609	4622	4634	4647	4660	4672
66	4685	4698	4711	4724	4737	4750	4763	4776	4789	4802
67	4815	4828	4841	4855	4868	4881	4895	4908	4921	4935
68	4949	4962	4976	4989	5003	5017	5031	5045	5058	5072
69	5086	5100	5114	5129	5143	5157	5171	5186	5200	5214
70	5229	5243	5258	5272	5287	5302	5317	5331	5346	5361
71	5376	5391	5406	5421	5436	5452	5467	5482	5498	5513
72	5528	5544	5560	5575	5591	5607	5622	5638	5654	5670
73	5686	5702	5719	5735	5751	5768	5784	5800	5817	5834
74	5850	5867	5884	5901	5918	5935	5952	5969	5986	6003
75	6021	6038	6055	6073	6091	6108	6126	6144	6162	6180
76	6198	6216	6234	6253	6271	6289	6308	6326	6345	6364
77	6383	6402	6421	6440	6459	6478	6498	6517	6536	6556
78	6576	6596	6615	6635	6655	6676	6696	6716	6737	6757
79	6778	6799	6819	6840	6861	6882	6904	6925	6946	6968
80	6990	7011	7033	7055	7077	7100	7122	7144	7167	7190
81	7212	7235	7258	7282	7305	7328	7352	7375	7399	7423
82	7447	7471	7496	7520	7545	7570	7595	7620	7645	7670
83	7696	7721	7747	7773	7799	7825	7852	7878	7905	7932
84	7959	7986	8013	8041	8069	8097	8125	8153	8182	8210
85	8239	8268	8297	8327	8356	8386	8416	8447	8477	8508
86	8539	8570	8601	8633	8665	8697	8729	8761	8794	8827
87	8861	8894	8928	8962	8996	9031	9066	9101	9136	9172
88	9208	9245	9281	9318	9355	9393	9431	9469	9508	9547
89	9586	9626	9666	9706	9747	9788	9830	9872	9914	9957
90	10000	10044	10088	10132	10177	10223	10269	10315	10362	10410
91	10458	10506	10555	10605	10655	10706	10757	10809	10862	10915
92	10969	11024	11079	11135	11192	11249	11308	11367	11427	11486
93	11549	11612	11675	11739	11805	11871	11938	12007	12076	12147
94	12218	12291	12366	12441	12518	12596	12676	12757	12840	12924
95	13010	13098	13188	13279	13372	13468	13565	13665	13768	13872
96	13979	14089	14202	14318	14437	14559	14685	14815	14949	15086
97	15229	15376	15528	15686	15850	15921	16198	16383	16576	16787
98	16990	17212	17447	17696	17959	18239	18539	18861	19208	19586
99	20000	20458	20969	21849	22218	23010	23979	25229	26990	30000

Riga, Polytechnicum, April 1884.

Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen;

von

S. M. Jörgensen.

Bei der von mir früher angekündigten Untersuchung der Luteochromsalze habe ich der Vergleichung wegen auch eine Anzahl Luteokobaltsalze dargestellt und, wie zu erwarten stand, die zwei Reihen vollständig analog gefunden. Dabei fiel es mir auf, dass diese Salze, von welchen ich früher nur einzelne unter den Händen gehabt hatte, eine ganz merkwürdige Uebereinstimmung mit den mir wohlbekannten Roseosalzen zeigten. Die Uebereinstimmung war so gross, dass sie keine zufällige sein konnte, und es wurde jetzt nöthig, auch die Roseosalze mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Allerdings habe ich wegen der grösseren Schwerlöslichkeit und Beständigkeit der Roseokobaltsalze hauptsächlich diese studirt, aber mehrere besonders wichtige und charakteristische Roseosalze habe ich jedoch auch sowohl in der Chrom- wie in der Rhodiumreihe dargestellt und analysirt. Die Arbeit nahm daher weit grössere Dimensionen an, als ich erwartet hatte. Sie hat zu einem Resultat geführt, über welches ich hier vorläufig berichte, indem ich die ziemlich umfangreichen Belege allmählich folgen lasse.

Die Luteo- und Roseosalze entsprechen einander vollständig, nur dass die ersteren $2NH_3$ enthalten, wo die letzteren $2OH_2$ haben.

Zur besseren Uebersicht lasse ich eine Tafel (s. folg. S.) folgen, in welcher die von mir untersuchten Salze aufgeführt sind. In dieser grossen Salzreihe finden sich nur drei, durch einen Stern bezeichnete Ausnahmen, in welchen die Luteosalze mehr Wasser enthalten, als der Regel entspricht, keine einzige aber, in welcher die Roseosalze zu wenig Wasser enthalten. Die ersteren Fälle werde ich bei den betreffenden Salzen weiter besprechen.

Die Uebereinstimmung zwischen Luteo- und Roseosalzen

Lco = Co_2, $12NH_3$	Lcr = Cr_2, $12NH_3$	Rco = Co_2, $10NH_3$	Rcr = Cr_2, $10NH_3$	Rrh = Rh_2, $10NH_3$
Lco . $6NO_3$	Lcr . $6NO_3$	Rco . $6NO_3$, $2H_2O$	Rcr . $6NO_3$, $2H_2O$	Rrh . $6NO_3$, $2H_2O$
Lco . Cl_6	Lcr . Cl_6, $2H_2O$*	Rco . Cl_6, $2H_2O$	Rcr . Cl_6, $2H_2O$	
Lco . Br_6	Lcr . Br_6	Rco . Br_6, $2H_2O$	Rcr . Br_6, $2H_2O$	Rrh . Br_6, $2H_2O$
Lco . J_6	Lcr . J_6	Rco . J_6, $2H_2O$	Rcr . J_6, $2H_2O$	
Lco . $3PO_4H$, $4H_2O$		Rco . $3PO_4H$, $6H_2O$		Rrh . $3PO_4H$, $6H_2O$
Lco . $3SO_4$, $5H_2O$*	Lcr . $3SO_4$, $5H_2O$*	Rco . $3SO_4$, $5H_2O$	Rcr . $3SO_4$, $5H_2O$	Rrh . $3SO_4$, $5H_2O$
Lco . $3C_2O_4$, $4H_2O$	Lcr . $3C_2O_4$, $4H_2O$	Rco . $3C_2O_4$, $6H_2O$		
Lco $\{2NO_3, 2SO_4$	Lcr $\{2NO_3, 2SO_4$	Rco $\{2NO_3, 2SO_4$, $2H_2O$		
Lco $\{Br_2, 2SO_4$	Lcr $\{Br_2, 2SO_4$	Rco $\{Br_2, 2SO_4$, $2H_2O$		
Lco $\{J_2, 2SO_4$	Lcr $\{J_2, 2SO_4$	Rco $\{J_2, 2SO_4$, $2H_2O$		Rrh $\{J_2, 2SO_4$, $2H_2O$
Lco . Cl_6, $6HgCl_2$, $2H_2O$	Lcr . Cl_6, $6HgCl_2$, $2H_2O$	Rco . Cl_6, $6HgCl_2$, $4H_2O$	Rcr . Cl_6, $6HgCl_2$, $4H_2O$	
Lco . Cl_6, $2HgCl_2$	Lcr . Cl_6, $2HgCl_2$	Rco . Cl_6, $2HgCl_2$, $2H_2O$		
Lco . Cl_6, $2AuCl_3$		Rco . Cl_6, $2AuCl_3$, $2H_2O$		

$Lco.Cl_6, 3PtCl_4, 6H_2O$	$Lcr.Cl_6, 3PtCl_4, 6H_2O$	$Rco.Cl_6, 3PtCl_4, 8H_2O$		
$Lco.Cl_6, 2PtCl_4, 5H_2O$*	$Lcr.Cl_6, 2PtCl_4, 5H_2O$*	$Rco.Cl_6, 2PtCl_4, 3H_2O$		
$Lco.Cl_6, PtCl_4, 2H_2O$	$Lcr.Cl_6, PtCl_4, 2H_2O$	$Rco.Cl_6, PtCl_4, 4H_2O$		
$Lco.Br_6, 2PtBr_4, 2H_2O$		$Rco.Br_6, 2PtBr_4, 4H_2O$		
	$Lcr.Br_6, 3PtBr_4, 4H_2O$	$Rco.Br_6, 3PtBr_4, 6H_2O$		
$Lco\begin{cases}2NO_3\\Cl_4, 2PtCl_4\end{cases}, 2H_2O$	$Lcr\begin{cases}2NO_3\\Cl_4, 2PtCl_4\end{cases}, 2H_2O$	$Rco\begin{cases}2NO_3\\Cl_4, 2PtCl_4\end{cases}, 4H_2O$		$Rrh\begin{cases}2NO_3\\Cl_4, 2PtCl_4\end{cases}, 4H_2O$
$Lco\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, PtCl_4\end{cases}$	$Lcr\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, PtCl_4\end{cases}$	$Rco\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, PtCl_4\end{cases}, 2H_2O$	$Rcr\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, PtCl_4\end{cases}, 2H_2O$	$Rrh\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, PtCl_4\end{cases}, 2H_2O$
$Lco\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, 2AuCl_3\end{cases}$		$Rco\begin{cases}2SO_4\\Cl_2, 2AuCl_3\end{cases}, 2H_2O$		
$Lco\begin{cases}2SO_4\\Br_2, 2AuBr_3\end{cases}$		$Rco\begin{cases}2SO_4\\Br_2, 2AuBr_3\end{cases}, 2H_2O$		
$Lco.2P_2O_7Na, 23H_2O$	$Lcr.2P_2O_7Na, 23H_2O$	$Rco.2P_2O_7Na, 25H_2O$		$Rrh.2P_2O_7Na, 25H_2O$
$Lco.Co_2Cy_{12}$	$Lcr.Co_2Cy_{12}$	$Rco.Co_2Cy_{12}, 2H_2O$	$Rcr.Co_2Cy_{12}, 2H_2O$	$Rrh.Co_2Cy_{12}, 2H_2O$
$Lco.Fe_2Cy_{12}$	$Lcr.Fe_2Cy_{12}$	$Rco.Fe_2Cy_{12}, 2H_2O$	$Rcr.Fe_2Cy_{12}, 2H_2O$	
	$Lcr.Cr_2Cy_{12}$		$Rcr.Cr_2Cy_{12}, 2H_2O$	

erstreckt sich nicht nur auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die grössere oder geringere Auflöslichkeit, auf die krystallographischen Verhältnisse und den Glanz, auf Bildungsweise und Metamorphosen. Hieraus folgt, dass sich auch in den Reactionen die grössten Aehnlichkeiten zeigen, sodass die Farbe und der Stickstoffgehalt sehr häufig fast die einzigen Mittel sind, vorliegende, einander entsprechende Luteo- und Roseosalze zu unterscheiden. Oftmals führen nicht einmal Wasserbestimmungen zum Ziel, denn sehr häufig verlieren die Roseosalze nicht die 2 Mol. Wasser, welche hiernach ihrer Constitution angehören, ohne gleichzeitige tiefer gehende Zersetzung. Geschieht es, so gehen sie gleichzeitig in Purpureosalze über. Weil nun $2NH_3 = 34$, während $2OH_2 = 36$ sind, so werden alle übrigen Bestandtheile in zwei einander entsprechenden Luteo- und Roseosalzen desselben Metalls in fast absolut derselben procentischen Menge enthalten sein. Dieser Umstand, welcher Schwierigkeiten bei der Untersuchung zu verursachen scheinen könnte, ist im Gegentheil eine besondere Erleichterung gewesen. Denn wenn man in zwei entsprechenden Salzen, welche, weil aus unzweifelhaften Luteo- und Roseosalzen dargestellt, selbst Luteo- und Roseosalze sein mussten, genau denselben Gehalt desjenigen Bestandtheiles, welcher mit grösster Sicherheit und mit den einfachsten Mitteln bestimmt werden konnte, denselben Glührückstand oder dergl. fand, so hatte man hierin eine grössere Garantie, als sonst bei Verbindungen von ziemlich grossen Molecülenzahlen herbeigebracht werden konnte, dafür, dass das genannte Verhältniss in der Zusammensetzung stattfände.

Und dieses Verhältniss findet sich so durchgängig, dass ich sehr häufig aus der Existenz eines Roseosalzes auf die des entsprechenden Luteosalzes und umgekehrt schliessen konnte, wie ich auch nicht selten mit diesem Verhältniss als Ausgangspunkt frühere Angaben zu berichtigen vermochte. So fand ich die neuen Quecksilberchloriddoppelsalze von Luteokobalt und Luteochrom mit $6HgCl_2$ und $2H_2O$ entsprechend den früher bekannten Roseosalzen: $(Co_2, 10NH_3)Cl_6, 6HgCl_2, 4H_2O$ (Carstanjen; Gibbs) und $(Cr_2, 10NH_3)Cl_6, 6HgCl_2,$

$4H_2O$ (Christensen). Umgekehrt fand ich ein neues Quecksilberchloriddoppelsalz von Roseokobalt $(Co_2, 10NH_3)Cl_6$, $2HgCl_2, 2H_2O$, demjenigen entsprechend, welches ich früher vom Luteochrom erhalten hatte, und dessen Analogon in der Kobaltreihe sich ebenfalls leicht darstellen liess. So liess das oktaëdrische Luteochromnitratsulfat, $(Co_2, 12NH_3)\begin{matrix}2NO_3\\2SO_4\end{matrix}$, und das analoge Kobaltsalz mich vermuthen, dass die oktaëdrischen Krystalle, welche ich früher aus Roseokobaltnitrat mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte, und welche ich damals[1]) ohne Analyse natürlich für das quadratoktaëdrische, schwer lösliche Roseokobaltsulfat angenommen hatte, ein entsprechendes Roseonitratsulfat, $(Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}2NO_3\\2SO_4\end{matrix}, 2H_2O$, darstellen müssten, und der Versuch entsprach in der That der Erwartung. So gelang es mir, dasjenige Roseokobaltplatinchlorid, $(Co_2, 10NH_3)Cl_6, 3PtCl_4, 8H_2O$, welches Gibbs und Genth in ihrer ersten Abhandlung[2]) erwähnen, aber später nicht erhalten konnten[3]), durch das Verfahren, das mir zur Darstellung des entsprechenden Luteokobaltsalzes mit $6H_2O$ diente, leicht wieder zu gewinnen. So fand ich, dass ein Platinchloriddoppelsalz, welches Braun[4]) aus Roseokobaltnitrat erhalten und als $3(Co_2, 10NH_3)Cl_6, 4PtCl_4, 4H_2O$ beschrieben hatte, in der That salpetersäurehaltig war, die Zusammensetzung $(Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}2NO_3\\Cl_4\end{matrix}, 2PtCl_4, 4H_2O$ hatte und analogen Luteokobalt- und Luteochromsalzen vollständig entsprach.

So zeigte es sich, dass Roseochromsulfatplatinchlorid, welches ich selber[5]) und Christensen[6]) früher als wasserfrei betrachtet hatten, in reinem Zustande $2H_2O$ enthält und

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 234.

[2]) Researches on the ammonia-cobalt bases, 1856, S. 11.

[3]) Proc. of the Amer. Acad. 11, 17 (1876).

[4]) Untersuchgn. über ammoniak. Cobalt-Verbindungen, Göttingen 1862, S. 14.

[5]) Dies. Journ. [2] 20, 121.

[6]) Das. [2] 23, 43.

zwei ebenfalls in hexagonalen Tafeln krystallisirenden Luteosalzen von Kobalt und Chrom entspricht. So, dass ein Luteokobaltphosphat, welches Braun[1]) als $3(12NH_3, Co_2O_3)$, $4P_2O_5$, $14H_2O$ beschrieb, in der That die Zusammensetzung $(Co_2, 12NH_3)$, $3PO_4H$, $4H_2O$ hatte und somit zwei Roseosalzen, welche ich sowohl in den Kobalt- als der Rhodiumreihe dargestellt hatte, vollständig analog war. So endlich, dass die Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyanide von Luteochrom und Luteokobalt wasserfrei sind, während die entsprechenden Roseosalze $2H_2O$ enthalten, wodurch frühere Angaben von Gibbs und Genth, Braun und Christensen berichtigt worden sind.

Von krystallographischen Uebereinstimmungen zwischen Luteo- und Roseosalze soll ich hier nur einzelne, sehr augenfällige, hervorheben. Wenn Luteochrom- und Luteokobaltnitrat aus verdünnten Lösungen durch conc. Salpetersäure abgeschieden werden, so bestehen die Niederschläge aus langen, schmalen, häufig zu vier oder sechs unter Winkeln von annähernd 60° und 120° verwachsenen Nadeln; aus concentrirteren Lösungen durch verdünnte Salpetersäure gefällt, treten die Salze in quadratischen Tafeln, welche durch quadratische Pyramiden mehr oder weniger abgestumpft sind, auf. Ganz ähnlich verhalten sich die Roseosalze von Roseokobalt, Roseochrom und Roseorhodium, nur dass bei den zwei ersten die Prismenform, bei dem Rhodiumsalz die Tafelform vorherrschend vorkommt. Das Luteochrombromid wird durch conc. Bromwasserstoffsäure in rhombischen Tafeln von 57°—58°, häufig zu sechsseitigen Tafeln abgeschnitten, gefällt. Ganz dieselbe Gestalt zeigt Roseokobaltbromid, aus verdünnterer Lösung durch Bromwasserstoffsäure abgeschieden. Die Nitratsulfate, Bromidsulfate und Jodidsulfate von Luteochrom, Luteokobalt, Roseokobalt und Roseorhodium krystallisiren alle in anscheinend regelmässigen Oktaëdern. Die Natriumpyrophosphate von Luteochrom, Luteokobalt, Roseokobalt, Roseorhodium krystallisiren sämmtlich in dünnen, stark glänzenden, fast oder ganz regelmässigen sechsseitigen Tafeln. Die Sul-

[1]) Untersuchungen S. 41.

fatplatinchloride von Luteochrom, Luteokobalt, Roseokobalt, Roseochrom, Roseorhodium ebenfalls. Die Quecksilberchloriddoppelsalze (mit $6HgCl_2$) von Luteochrom, Luteokobalt, Roseochrom und Roseokobalt bilden sämmtlich lange, schmale vier- und sechsseitige Nadeln. Die Platinchloriddoppelsalze (mit $3PtCl_4$) von Luteochrom, Luteokobalt, Roseochrom und Roseokobalt krystallisiren alle in sechsseitigen Tafeln oder kurzen sechsseitigen Prismen, nicht selten mit einem spitzen Rhomboëder combinirt. Die Platinbromiddoppelsalze (mit $3PtCl_4$) von Luteochrom und Roseokobalt bilden beide prachtvoll kupferglänzende Niederschläge, ausschliesslich aus quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend. Die Platinbromiddoppelsalze (mit $2PtBr_4$) von Luteo- und Roseokobalt sind nicht von einander zu unterscheiden: beide bilden lange, glänzende, vier- und sechsseitige Nadeln, in Masse der krystallisirten Chromsäure täuschend ähnlich. Die Ferrid- und Kobaltidcyanide von Roseokobalt, Roseochrom, Roseorhodium lassen sich unter dem Mikroskop von den entsprechenden Salzen von Luteokobalt und Luteochrom nicht unterscheiden, wenn die letzteren aus stark sauren Lösungen gefällt sind. Die sehr charakteristischen augitähnlichen Gestalten sind genau dieselben. Die Sulfatgoldbromide von Luteochrom und Luteokobalt, Roseochrom, Roseokobalt und Roseorhodium krystallisiren sämmtlich in rectangulären Prismen, häufig von Domflächen zugeschärft und häufig kreuzweise verwachsen. Alle zeigen denselben stark hervortretenden Dichroïsmus, indem sie, wenn der Polarisationsplan parallel der Längsaxe liegt, tief violettblau, fast schwarz, erscheinen, wenn er senkrecht darauf liegt dagegen hell olivengelb. Ganz dieselbe Gestalt und denselben, aber viel schwächeren, nicht selten kaum erkennbaren Dichroïsmus zeigen die Sulfatgoldchloride von Luteo- und Roseokobalt.

Rücksichtlich des chemischen Verhaltens der Luteo- und Roseosalze kann zuerst bemerkt werden, dass sie wesentlich auf die nämliche Weise dargestellt werden. Die Luteokobaltsalze werden am bequemsten nach einer von mir früher[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 229.

angegebenen Modification des Verfahren von Blomstrand[1]) erhalten; gleichzeitig entsteht aber, wie auch nach Blomstrand's ursprünglichem Verfahren, Roseosalz in äquivalenter Menge. In meiner letzten Arbeit über Chromammoniakverbindungen zeigte ich, dass Roseochromchlorid entsteht, wenn eine stark salmiakhaltige Lösung von Chromchlorürammoniak sich bei Luftabschluss auf Kosten des Wassers oxydirt. Ganz die nämliche Verfahrungsweise liefert Luteochromchlorid in reichlicher Menge nur bei wenig abgeänderter Temperatur. Die gewöhnliche und bequemste Weise, Roseosalze darzustellen, ist die, Purpureosalze mit Alkalien (beziehungsweise Silberoxyd und Wasser, Natron oder verdünntem Ammoniak) zu behandeln. Wendet man conc. Ammoniak an unter Verhältnissen, wo das Ammoniak nicht verdunsten kann (in verschlossenen Gefässen), so entsteht, wie Mills[2]) gezeigt hat, aus Purpureokobaltchlorid das Luteochlorid in theoretischer Menge.

Bekanntlich ist eine der am meisten hervortretenden Eigenschaften der Roseohaloidsalze die, bei Erwärmen mit Haloidsäuren in die entsprechenden Purpureosalze überzugehen. Diese Eigenschaft findet sich allerdings nicht bei den Luteokobaltsalzen wieder, aber die Luteochromsalze zeigen dieselbe sehr ausgeprägt. Beim Stehen unter conc. Salzsäure geht das Luteochromchlorid schon in der Kälte langsam, aber vollständig in das Chloropurpureochromchlorid über. Dasselbe geschieht schon im Verlauf einer halben Stunde, wenn das Luteosalz mit halbverdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. Auch das Luteochrombromid geht in Bromopurpureobromid über beim Erwärmen mit conc. Bromwasserstoffsäure; die Umbildung verläuft aber weit langsamer. Das Luteochromjodid scheint dagegen nicht oder doch nur in ganz geringem Grade selbst durch kochende conc. Jodwasserstoffsäure in Purpureosalz überzugehen. Dieses Verhalten stimmt ganz mit dem der Roseosalze überein, indem, wie Christensen gezeigt hat, das Roseochromjodid sehr schwierig (Roseokobaltjodid gar nicht), das Bromid

[1]) Das. [2] 3, 206. Vgl. Krok, Lunds Univers. Årsskr. 1870.
[2]) Phil. Mag. [4] 35, 245.

leichter, das Chlorid sehr leicht in Purpureosalze übergehen beim Erhitzen mit den entsprechenden Haloidsäuren.

Sowohl Luteo- wie Roseosalze zeigen das eigenthümliche Verhalten, dass es nur einzelne wenige Reagentien sind, mit welchen eine ganze Salzreihe (z. B. alle Luteokobaltsalze) dieselben Reactionen zeigt, während in vielen, ja in der Mehrzahl der Fälle, die verschiedenen Salze derselben Reihe (z. B. Chlorid und Nitrat) je ihre besonderen Reactionen zeigen. Das hat in einer eigenthümlichen Neigung zur Bildung von Doppelsalze seinen Grund, diese Neigung ist aber fast genau dieselbe bei Luteo- und Roseosalzen. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich Ferridcyankalium, Natriumpyrophosphat und Wasserstoffplatinchlorid in Verbindung mit Magnesiumsulfat als die wichtigsten Reagentien genannt, durch welche alle lösliche Roseokobaltsalze als solche erkannt werden können. Dieselben Reagentien gelten für Roseorhodium- und Roseochromsalze, jedoch geben die letzteren nicht das charakteristische Doppelsalz mit Natriumpyrophosphat. Aber mit ebendenselben Reagentien liefern alle lösliche Luteosalze von Kobalt und Chrom (von Rhodium habe ich noch nicht Luteosalze erhalten) genau dieselben Reactionen. Die Niederschläge haben allerdings eine etwas verschiedene Farbe, aber ihre sehr charakteristische krystallographische Gestalt ist genau dieselbe, und sie werden wesentlich unter denselben Bedingungen gebildet, ob auch die dabei entstehenden Luteosalze, weil erheblich schwieriger löslich, verdünntere und saurere Lösungen als die Roseosalze erfordern, um genau in derselben Form zu erscheinen. Doch nicht nur gegen diese Hauptreagentien verhalten sich die Luteo- und Roseosalze ähnlich. Die Uebereinstimmung erstreckt sich viel weiter. Hier hebe ich nur hervor, dass sowohl die Luteo- als die Roseohaloidsalze mit Silbersalzen alles Haloid als Haloidsilber abscheiden; dass sehr viele, sowohl Luteo- als Roseosalze durch Säuren unter vollständiger Doppelzersetzung gefällt werden (im Gegensatz zu den Purpureosalzen); dass sowohl Luteo- als Roseosulfate geneigt

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 237.

sind, Doppelsalze zu bilden, in welchen $1SO_4$ durch $2NO_3$, $2Cl$, $2Br$, $2J$, $1PtCl_6$, $1PtBr_6$, $2AuCl_4$, $2AuBr_4$ ersetzt sind; dass die Luteo- und Roseonitrate mit Wasserstoffplatinchlorid Doppelsalze liefern, in welchen $4NO_3$ durch $2PtCl_6$ ersetzt sind; dass sowohl die Luteo- wie die Roseochloride in stark salzsauren Lösungen Doppelsalze mit $2HgCl_2$ bilden, dass aber diese Doppelsalze beim Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser in Luteo- oder Roseochlorid, welche gelöst bleiben, und Doppelsalze mit $6HgCl_2$ zersetzt werden, welche letzteren sich fast vollständig abscheiden; dass Luteo- und Roseochloride oder -bromide mit resp. $NaHgCl_3$ und $NaHgBr_3$ reichliche krystallinische Niederschläge von Doppelsalzen mit $6HgCl_2$ oder $6HgBr_2$ liefern, dass aber Luteo- und Roseojodide sich ganz anders verhalten, indem sie z. B. mit $HgCl_2$ versetzt, rothes HgJ_2 abscheiden, in einem kleinen Ueberschuss von Luteo- oder Roseojodid leicht löslich; dass sowohl Luteo- wie Roseochloride mit Platinchlorid drei verschiedene Doppelsalze bilden, mit 1, 2 oder $3PtCl_4$, und dass die mit 1 oder $2PtCl_4$ schon durch kaltes Wasser zersetzt werden, so dass Luteo- oder Roseochlorid in Lösung geht, während die Salze mit $3PtCl_4$ zurückbleiben.

Nur in einer Beziehung zeigt sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen Luteo- und Roseosalzen, indem die letzteren, falls nicht Bestandtheile wie Quecksilberchlorid, Platinchlorid o. a. besondere Hindernisse im Wege liegen, sämmtlich von Ammoniak gelöst werden unter Bildung von basischen Salzen[1]), während die Luteosalze nicht von Ammoniak gelöst oder zersetzt werden, und in der Regel sogar schwieriger löslich in Ammoniak als in Wasser sind. Weil nun aber die Roseosalze basische Salze, welche $2OH$ enthalten, schon durch Einwirkung von Ammoniak bilden, und alle reinen Metallammoniakbasen stärkere Basen als Ammoniak sind, so folgt, wie ich schon früher[2]) ausführlicher entwickelte, dass die Roseosalze, was zwei Valenzen betrifft, nicht Metallammoniaksalze sein können, und ich habe dies durch das Symbol:

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 25, 418.

[2]) Das. [2] 25, 420 ff.

$$R_2\begin{cases} X \\ H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.X \\ X \end{cases}$$

$\overset{VI}{R_2}\ \overset{VI}{R_2}\ \overset{VI}{R_2}$

ausgedrückt, wo $R_2 = Co_2, Cr_2, Rh_2$ sind, während $X = 1$ Aequ. elektronegatives Element oder Radical (NO_3 u. s. w.) ist. Bei den Verhältnissen zwischen Luteo- und Roseosalzen, welche ich jetzt gefunden und oben skizzirt habe, zeigt es sich nun, dass diese Auffassung modificirt werden muss. Da nämlich die Luteosalze offenbar ganz analog den Roseosalzen constituirt sein müssen, nur dass die letzteren $2OH_2$, wo die ersteren $2NH_3$ enthalten, und da die Luteosalze sich wie reine Metallammoniakverbindungen verhalten, indem sie nicht durch Einwirkung von Ammoniak basische Salze liefern, so müssen folgende Symbole ein relativ richtiger Ausdruck für die Constitution der zwei Salzreihen sein:

$$R_2\begin{cases} H_2O.X \\ H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.X \\ H_2O.X \end{cases} \qquad R_2\begin{cases} H_3N.X \\ H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.H_3N.X \\ H_3N.H_3N.X \\ H_3N.X \end{cases}$$

Roseosalze Luteosalze

Mit anderen Worten: $\overset{IV}{H_2O}$ hat in den Roseosalzen dieselbe Function wie $\overset{V}{H_3N}$ in den Luteosalzen. So lange die Valenztheorie allen theoretischen Entwicklungen in der Chemie zu Grunde gelegt wird — dass andere Auffassungen möglich, wohl sogar wahrscheinlich sind, hat bekanntlich Mendelejeff in einer höchst tiefsinnigen und geistreichen Abhandlung angedeutet — halte ich kaum eine andere Erklärungsweise für möglich. Die Luteosalze sind dann rein primäre Amine, die Purpureosalze theilweise primäre Amine, theilweise Metallsalze, die Roseosalze theils primäre Amine, theils primäre Oxine. Mit letzterem Namen bezeichne ich

Verbindungen des tetravalenten Sauerstoffs, welche den Sulfinen als Verbindungen des tetravalenten Schwefels entsprechen. Sulfine kennt man ja nicht nur von den Alkoholradicalen, z. B. $\overset{IV}{S}E_3J$ u. s. w., sondern Blomstrand[1]) hat bekanntlich neuerdings gezeigt, dass $\overset{IV}{S}(C_2H_5)_2$ u. a. statt $\overset{V}{N}H_3$ in die Platinbasen eintreten können. Bei der grossen Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel darf es wohl als wahrscheinlich angesehen werden, dass auch Oxine dargestellt werden können, ob es auch vorausgesehen werden kann, dass sie wegen des überwiegend elektronegativen Charakters des Sauerstoffs sehr unbeständig sein werden. Wir haben in der That ins Gewicht fallende Erfahrungen, welche dafür sprechen. So hat Thomsen[2]) gezeigt, dass das thermochemische Verhalten der Salzsäure bestimmt andeutet, der Chlorwasserstoff sei in der wässrigen Lösung als ein Hydrat $ClH.H_2O$ vorhanden, welches somit als $\overset{V}{O}H_3Cl$ dem $\overset{IV}{S}E_3Cl$ entspricht. So zeigte Friedel[3]), dass Methyläther sich mit wasserfreiem Chlorwasserstoff zu einer Verbindung $\overset{IV}{O}(CH_3)_2HCl$ vereinigt, welche sogar in Dampfgestalt eine gewisse Beständigkeit hat. So fanden Erlenmeyer und Kriechbaumer[4]), dass Methyläther von conc. Schwefelsäure zu einer Verbindung $(CH_3)_2O.H_2SO_4$, somit einem sauren Sulfate von dem in Friedels Chlorid enthaltenen Radical, $\overset{IV}{O}(CH_3)_2H.SO_4H$, absorbirt wird. Es ist auch, und zwar schon von Achard's Zeit, bekannt, dass Aethyläther weit reichlicher in conc. Salzsäure als in Wasser löslich ist. Besonders aber kennt man eine erhebliche Anzahl Verbindungen von Metallchloriden mit Aether, von welchen noch dazu nicht wenige unzersetzt verdampfbar sind.

Betrachtet man nun die von Zeise[5]) entdeckte Verbindung von Aethylen und Ammoniak mit Platinchlorür:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 161.
[2]) Thermochem. Untersuchgn. 2, 430; 3, 11.
[3]) Compt. rend. 81, 152, 236.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 699.
[5]) Pogg. Ann. 21, 497, 592.

$Cl.\overset{II}{Pt}.H_4C_2.H_3N.Cl$,

die von Griess u. Martius[1]): $Cl.Pt.H_4C_2.EH_2N.Cl$,

wo $E = C_2H_5$,

das Platosemidiammoniumchlorid: $Cl.Pt.H_3N.H_3N.Cl$,

das Salz von Cahours u. Gal[2]): $Cl.Pt.E_3P.E_3P.Cl$,

das Salz von Blomstrand: $Cl.Pt.E_2S.E_2S.Cl$,

so wird man es natürlich finden, dass auch der Sauerstoff in dieser Reihe auftreten kann, und dass das Chlorid eines Metalloxins das natürliche Endglied dieser Reihe bildet, ob auch solche Oxine verhältnissmässig unbeständig und sehr geneigt sein werden, sich so zu zersetzen, dass OH_2, OE_2 u. s. w. in Gestalt von Wasser, Aether u. s. w. austreten.

Letzteres ist nun aber eben eine besonders hervortretende Eigenschaft der Roseosalze. Das Roseorhodiumbromid lässt sich nicht neben Vitriolöl umkrystallisiren und verträgt ebensowenig wie Roseokobaltchlorid, Roseochrombromid und viele andere Roseosalze längeres Liegen in trockenem Zustande ohne 2 Mol. Wasser zu verlieren und dabei in Purpureosalze überzugehen. Dass aber die $2OH_2$ in den Roseosalzen nicht als Wasser vorhanden sind, wird dadurch vollständig bewiesen, dass die Roseo- und Purpureosalze ganz verschiedene Salzreihen bilden von ganz verschiedenen Eigenschaften, Löslichkeiten, Reactionen u. s. w.

Aus dem hier Entwickelten folgt nun auch mit vollständiger Sicherheit, dass die Xanthosalze, was allerdings auch früher sehr wahrscheinlich war, nicht Roseo-, sondern Purpureosalze sind. Denn es fehlen ihnen die 2 Mol. OH_2, welche zur Constitution der Roseosalze gehören. Indessen sind sie nicht Nitroverbindungen in dem Sinne wie z. B. Nitroäthan, Nitrobenzol u. a., sondern Nitritopurpureosalze. Denn ich habe gefunden, dass das Xanthochromchlorid in Schwefelammonium unzersetzt löslich ist, dass das Xanthochromnitrat in schwach saurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, dass aber das erstere Salz beim schwachen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 324.

[2]) Compt. rend. 70, 1380.

Erwärmen mit Harnstoffnitrat unter Stickstoffentwicklung glatt in Roseosalz übergeht. Ob sich wirkliche Nitropurpureosalze z. B. durch Anwendung von Silbernitrit darstellen lassen werden, ist noch eine offene Frage.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, April 1884.

Ueber die Bildung der Säureamide aus den Ammoniumsalzen;

von

N. Menschutkin.

In der unlängst erschienenen Abhandlung „über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids“[1]) hatte ich schon die Gründe angeführt, welche mich bewogen haben, die Bildung der Säureamide aus den Ammoniumsalzen zu studiren.

Die Methode der Untersuchung bestand darin, dass die Ammoniumsalze in zugeschmolzenen Röhrchen der Einwirkung einer constanten Temperatur ausgesetzt wurden, und in regelmässigen Zeitintervallen die Reaction quantitativ verfolgt wurde. Die Mehrzahl der Versuche ist bei der Temperatur von 155° ausgeführt, um den Vergleich zu ermöglichen mit den bei der nämlichen Temperatur ausgeführten Versuchen über die Bildung der zusammengesetzten Aether und des Acetanilids. Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Säureamide kennen zu lernen, wurden auch bei anderen Temperaturen Versuche angestellt. Diese Versuche habe ich theils in dem von mir beschriebenen Glycerinbade ausgeführt, theils habe ich die Röhrchen in den Dämpfen siedender Flüssigkeiten erwärmt. In dem letzten Falle wurden die Röhrchen an Glasstäben befestigt und in grossen Reagensröhren (wie sie V. Meyer für Dampfdichtebestimmungen vorgeschlagen hat) mit den Dämpfen siedenden Anilins (Siede-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 208.

temperatur 182,5°) und des Nitrobenzols (Siedetemperatur 212,5°) erhitzt.

Der Gang der Amidirung der Säuren wurde derartig verfolgt, dass man die Quantität des gebliebenen Ammoniaksalzes zu Ende der Reaction bestimmte. Dieses geschah durch Anwendung einer unlängst von mir beschriebenen Methode[1]), die Ammoniaksalze in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von Phenolphtaleïn, mittelst titrirter alkoholischer Natronlauge titrimetrisch zu bestimmen. In der kurzen Zeit des Titrirens und bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die alkoholische Natronlauge nicht merklich auf die Amide ein. Die Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung der Ammoniumsalze der organischen Säuren wird durch die weiter unten angeführten Analysen solcher Salze bewiesen. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurden die Röhrchen mit den Ammoniumsalzen aus dem Bade genommen und in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel, einige Cubikcentimeter Alkohol (95%) enthaltend, zerbrochen und in derselben Flasche mit alkoholischer Natronlösung (zehntelnormal) bei Gegenwart einiger Tropfen einer schwachen alkoholischen Phenolphtaleïnlösung titrirt.

Ich bereitete die Ammoniumsalze flüssiger Säuren durch Einleiten des Ammoniaks in die reinen Säuren. Nachdem sich das feste Salz gebildet hatte, wurde dasselbe unter einer Glocke über Kalkhydrat, wo einige Stücke Ammoniumcarbonat lagen, vollständig mit Ammoniak gesättigt. Die Einwirkung muss geraume Zeit unter öfterem Zerkleinern des Salzes stattfinden. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Ammoniumsalze der organischen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur können dieselben nicht auf die angegebene Weise auf ein constantes Gewicht gebracht werden. Es mag folgendes Beispiel das Gesagte bestätigen: etwa 2 Grm. fast reinen (kaum $^1/_2$% Wasser enthaltenden) Ammoniumacetats wurden auf die beschriebene Weise unter einer Glocke gehalten und zeitweise gewogen.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 315.

Am	10.	März	wogen	die	Gläser	mit	dem	Salze	28,406 Grm.
„	24.	„	„	„	„	„	„		28,3775 „
„	24.	April	„	„	„	„	„		28,332 „
„	31.	Mai	„	„	„	„	„		28,283 „
„	24.	Septbr.	„	„	„	„	„		28,1315 „

Der Versuch wurde am letztangeführten Tage beendigt. Aehnliche Versuche wurden mit Ammoniumpropionat ausgeführt und mit demselben Resultat. Es wird somit immer einer Analyse bedürfen, um die Reinheit der Ammoniumsalze zu constatiren.

Die Untersuchung über Amidbildung wurde mit folgenden Ammoniumsalzen ausgeführt.

Ammoniumformiat findet sich rein im Handel; in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet, erwies es sich bei der Analyse vollkommen rein.

Genommen 0,108 Grm.; gefunden 0,107 Grm.
„ 0,105 „ „ 0,106 „

Ammoniumacetat wurde aus Essigsäure und Ammoniakgas bereitet. Das Salz zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, so dass die Manipulationen mit ihm rasch ausgeführt werden müssen. Folgende sind einige Analysen mit Salzen verschiedener Darstellungen.

Genommen 0,126 Grm.; gefunden 0,1258 Grm.
„ 0,195 „ „ 0,1952 „
„ 0,192 „ „ 0,192 „
„ 0,201 „ „ 0,2015 „

Ammoniumpropionat war wie das Acetat bereitet und gleicht demselben.

Genommen 0,308 Grm.; gefunden 0,3087 Grm.

Ammoniumbutyrat stellt Blättchen mit Seideglanz dar. Aeusserst zerfliesslich; kleine Mengen des Salzes sind schon binnen wenigen Minuten vollkommen zerflossen.

Genommen 0,1335 Grm.; gefunden 0,1333 Grm.

Ammoniumisobutyrat, im Gegensatz zu vorigem Salze, ist wenig zerfliesslich und für die Isobuttersäure äusserst characteristisch. Die Dämpfe der Isobuttersäure und Ammoniakgas geben centimetergrosse, äusserst dünne Blättchen, die mit Regenbogenfarben wegen ihrer Dünnheit

spielen. Wie die vorigen Salze kann es durch Titriren sehr scharf bestimmt werden.

Genommen 0,198 Grm.; gefunden 0,1975 Grm.
„ 0,266 „ „ 0,2655 „

Ammoniumcapronat. Das fein zerkleinerte Salz der normalen Capronsäure hat sich nach geraumer Zeit in schöne Blättchen mit Silberglanz verwandelt.

Genommen 0,198 Grm.; gefunden 0,1985 Grm.
„ 0,1745 „ „ 0,1745 „

Ausser diesen Ammoniumsalzen habe ich nur wenige untersucht.

Ammoniumbenzoat war aus dem käuflichen durch Umkrystallisiren aus Wasser dargestellt. Das Titriren dieses Salzes erfolgt ziemlich gut.

Genommen 0,205 Grm.; gefunden 0,206 Grm.

Ammoniumphenylacetat war durch Lösen der Phenylessigsäure in starker Ammoniakflüssigkeit dargestellt. Die Krystallisation des Salzes wird durch Reiben der Wände des Gefässes mit einem Glasstab ungemein befördert. Das Salz krystallisirt in prismatischen Krystallen: obgleich in einer Ammoniakatmosphäre längere Zeit gelegen, enthielt das Salz freie Säure, wodurch die gefundene Salzmenge von der gewonnenen etwas abweicht.

Genommen 0,1247 Grm.; gefunden 0,1267 Grm.

Ammoniumanisat ist durch seine Krystallisationsfähigkeit bekannt. Verliert an der Luft Ammoniak. In Ammoniakatmosphäre getrocknet, gab es bei der Analyse richtige Zahlen.

Genommen 0,245 Grm.; erhalten 0,2455 Grm.

Die beschriebenen Ammoniaksalze schmelzen über 100°; es schien mir nicht wichtig genug, genau die Schmelztemperatur dieser Salze zu bestimmen, da sie sich dabei zersetzen. Trägt man das Ammoniumsalz in ein erwärmtes Bad ein, so sieht man das Salz schmelzen und aufkochen in Folge der Ammoniakentwickelung. Irgend eine anderweitige Zersetzung des Ammoniumsalzes, ausser der Amidbildung, scheint beim Erwärmen des ersteren nicht stattzufinden, wenn die Tem-

peratur nicht zu hoch ist. Das Gesagte wird durch die Constanz der Grenzen der Amidirung bestätigt. Bei 182,5° stellt sich bei einigen Ammoniaksalzen eine Zersetzung ein, die sich durch Erniedrigung der Grenzen der Amidirung kundgiebt.

I.

In diesem Paragraphen soll etwas ausführlicher die Bildung des Acetamids aus Ammoniumacetat beschrieben werden. Diese Reaction vollzieht sich der folgenden Gleichung gemäss:

$$CH_3 . CO . NH_4O = CH_3 . CO . NH_2 + H_2O.$$

Ammoniumacetat verliert bei gewöhnlicher Temperatur, auch nach sehr langer Zeit, kein Wasser und bildet nicht Acetamid. Auch bei 100° nach einer Stunde ist eine Entstehung des Amids nicht wahrzunehmen, dieselbe erfolgt etwa bei 110°, dooh selbst bei 125° vollzieht sich dieselbe, wie die folgende Versuchsreihe zeigt, noch sehr langsam.

Amidirung der Essigsäure bei 125°.

1 St.	12 St.	24 St.	48 St.	156 St.	240 St.	288 St.	336 St.	408 St.
5,93	49,57	57,47	68,26	74,65	74,82	75,07	74,79	75,30
6,59	—	—	—	—	—	—	75,51	—
5,91	—	—	—	—	—	—	—	—
6,91	—	—	—	—	—	—	—	—

Diese Tabelle zeigt wie viel Procente Acetamid aus dem Ammoniumacetat nach Verlauf von angegebener Zeit sich gebildet haben. Bei näherer Betrachtung der gegebenen Zahlen bemerkt man Folgendes:

Die Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung der Essigsäure, also die Geschwindigkeit am Ende der ersten Stunde, ist sehr klein und im Mittel = 6,33 pCt. Sie wird mit der Zeit grösser, die gebildete Menge des Acetamids wächst; sie kommt jedoch, etwa nach 156 Stunden, zum Stillstand. Wie es vorauszusehen war, hat die Reaction eine Grenze, welche durch die entgegengesetzte Reaction, die Zersetzung des Acetamids durch das sich bildende Wasser, bedingt ist. Die Grenze tritt ein, wenn die Geschwindigkeiten beider entgegengesetzten Reactionen gleich werden. Es gleicht

somit in dieser Hinsicht die Bildung der Säureamide vollkommen der Bildung der zusammengesetzten Aether. Bei der graphischen Darstellung der Resultate der Versuche über die Bildung des Acetamids, wenn auf der Abscissenaxe die Stunden, auf der Ordinatenaxe die Procente des gebildeten Acetamids abgetragen werden, bekommt man Curven, die, denen bei der Untersuchung die Aetherbildung erhaltenen, vollkommen ähnlich sind.

Ich gehe über zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Bildung des Acetamids. Die Bestimmungen der Grenze sind alle angeführt; für die anderen Perioden der Reaction gebe ich Mittelzahlen.

Amidirung der Essigsäure bei 140°.

1 St.	144 St.	192 St.	240 St.
21,36	77,54	78,26	78,10

Amidirung der Essigsäure bei 155°.

1 St.	4 St.	8 St.	12 St.	24 St.	72 St.
50,90	78,12	79,99	80,00	80,58	80,91

144 St.	192 St.	216 St.	240 St.
81,60	81,60	81,52	81,57
81,35	81,12	—	—

Amidirung der Essigsäure bei 182,5°.

1 St.	12 St.	14 St.	24 St.	40 St.
78,31	82,60	82,68	82,29	83,10
—	—	83,07	82,65	—

Amidirung der Essigsäure bei 212,5°.

1 St.	12 St.	14 St.	24 St.	40 St.
82,83	83,96	83,97	83,94	84,05
—	—	84,05	84,45	—

Angesichts dieser Resultate bemerkt man, dass die Temperatur sowohl auf die Geschwindigkeit, als auf die Grenze einen Einfluss ausübt.

Steigt die Temperatur, so wird die Anfangsgeschwindigkeit immer grösser. In der folgenden Abhandlung werde ich die Regelmässigkeit, die dabei zu bemerken ist, besprechen. An dieser Stelle kann ich aber nicht umhin, die Bemerkung zu machen, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung

der Essigsäure bei 155° sehr schwierig zu bestimmen ist; die ersten Versuche ergaben mir grosse Schwankungen (von 2—3 pCt.). Es hat sich herausgestellt, dass dieses nur von kleinen Temperaturschwankungen herrührt. Wie man aus der folgenden Abhandlung ersieht, ist die Beschleunigung der Geschwindigkeit mit dem Anwachsen der Temperatur nicht eine gleichförmige, sondern zeigt ein Maximum, welches in das Temperaturintervall von 150°—155° fällt. Wie stark sich die Geschwindigkeit verändert, zeigen folgende Daten:

Temperatur	154°	155°	156°
Anfangsgeschwindigkeit	48,1	50,9	52,4

Bei allen Temperaturen findet nach genügender Zeit der Erwärmung ein Gleichgewicht statt. Die gefundenen Zahlen zeigen an, dass die Grenze bei jeder Temperatur vollkommen constant ist, und mit dem Anwachsen der Temperatur auch die Grenze steigt. In der folgenden Tabelle sind die Anfangsgeschwindigkeiten und die Grenzen der Amidirung der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Temperatur.	Anfangsgeschwindigk.	Grenze.
125	6,33	75,10
140	21,36	78,18
155	50,90	81,46
182,5	78,31	82,82
212,5	82,83	84,04

Bei steigender Temperatur, somit bei erhöhter Geschwindigkeit wird auch die Zeit, die nöthig ist, um die Grenze der Amidirung zu erreichen, wesentlich verkürzt. Wie schon A. W. Hoffmann vorgeschlagen hat, genügt eine Erwärmung bei 200°, während einiger Stunden nur, unter diesen Umständen, die bestmöglichste Ausbeute (etwa 85 pCt.) des Amids aus dem Ammoniumsalze zu erzielen.

II.

Die Bildung der Amide anderer Säuren wurde nur hinsichtlich der Anfangsgeschwindigkeit und der Grenze studirt.

Folgende Tabelle enthält die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung der Säuren der sogen. Grenzreihe. Der

Uebersichtlichkeit wegen sind auch die oben angeführten Werthe für Essigsäure in die Tabelle mit aufgenommen.

Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung der einbasischen Grenzsäuren bei verschiedenen Temperaturen.

		Im Mittel.
Bei 125 Grad.		
Ammonformiat	23,33	23,41
	23,49	—
Ammonacetat	—	6,33
Ammonisobutyrat	—	—
Ammoncapronat	4,57	4,74
	4,92	—
Bei 140 Grad.		
Ammonacetat	—	21,36
Ammonisobutyrat	16,69	17,20
	17,71	—
Bei 155 Grad.		
Ammonformiat	57,35	57,46
	57,57	—
Ammonacetat	—	50,90
Ammonpropionat	51,60	50,93
	50,27	—
Ammonbutyrat	42,94	42,46
	42,80	—
	41,64	—
Ammonisobutyrat	37,27	37,09
	37,10	—
	36,91	—
Ammoniumcapronat	48,12	48,17
	48,22	—
Bei 182,5 Grad.		
Ammonacetat	—	78,62
Ammonisobutyrat	74,32	74,32
Ammoncapronat	76,04	76,07
	76,10	—
Bei 212,5 Grad.		
Ammonacetat	—	82,83
Ammonbutyrat	82,24	82,24
Ammonisobutyrat	81,33	81,51
	81,70	—
Ammoncapronat	80,79	80,78
	80,78	—

Die Erhöhung der Temperatur vermehrt die Anfangsgeschwindigkeit für alle in der Tabelle angeführten Säuren, und wie es scheinen will, ziemlich gleichmässig. Die Versuche bei 155° müssen aus den bei der Amidirung der Essigsäure angegebenen Gründen bei möglichst constanter Temperatur ausgeführt werden.

Die Tabelle lässt ferner den Einfluss des Moleculargewichtes, sowie der Isomerie der Säuren auf die Geschwindigkeit ihrer Amidirung erkennen.

Betrachten wir die Anfangsgeschwindigkeit der Säuren „gleicher Structur" aber von verschiedenem Moleculargewichte, so bemerken wir, dass die Ameisensäure die grösste Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung zeigt. Dieser Unterschied tritt bei 125° sehr stark hervor, bei 155° ist die Anfangsgeschwindigkeit der Ameisensäure um 7 pCt. grösser als die der Essigsäure. Bei höherer Temperatur sind die Versuche mit dem Ammoniumformiat wegen der tieferen Zersetzung nicht ausgeführt. Bei wachsendem Moleculargewichte der Säuren werden die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung kleiner. Diese Differenzen sind die grössten bei verhältnissmäsig niederen Temperaturen, und werden immer kleiner je höher die Temperatur wird, bei welcher die Amidirung vor sich geht; die Regelmässigkeit ist aber auch bei 212,5° noch zu erkennen. Nur bei der Amidirung der normalen Buttersäure bei 155° findet sich eine Ausnahme, welche bedingt wird durch die bei dieser Temperatur stattfindende Beschleunigung der Geschwindigkeit.

Hinsichtlich des Einflusses der Isomerie auf die Geschwindigkeit der Amidirungen haben wir einstweilen die Daten für die Isobuttersäure, die eine secundäre ist, mit den anderen, die alle normal-primäre sind, zu vergleichen. Der Einfluss der Isomerie der Isobuttersäure auf die Geschwindigkeit der Amidirung zeigt sich: 1) in der höheren Temperatur, bei der die Amidirung beginnt; es ist nämlich noch bei 125° die Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung der Isobuttersäure = 0, wohingegen andere Säuren, schon bei dieser Temperatur grössere Quantitäten der Amide bilden; 2) ist einmal die Amidirung der Isobuttersäure eingetreten,

so zeigt sie bei allen Temperaturen kleinere Geschwindigkeiten als die Buttersäure, ja sogar als die Capronsäure. Um diesen Schluss zu prüfen, sowie weitere Daten für den Einfluss der Isomerie der Säuren auf ihre Amidirung zu gewinnen, wurden die Anfangsgeschwindigkeiten der Amidirung bei 155° für folgende aromatische Säuren bestimmt.

Anfangsgeschwindigkeit bei 155 Grad.

		Im Mittel.
Ammoniumbenzoat	0,4	0,75
	1,1	—
Ammoniumphenylacetat	37,2	36,4
	35,7	—
Ammoniumanisat	4,0	3,8
	3,7	—

Diese Versuche bestätigen den bei den Säuren der „Grenzreihe“ bemerkten Einfluss der Isomerie der Säuren auf die Geschwindigkeit der Amidirung. Auch bei den aromatischen Säuren zeigte somit die primäre Phenylessigsäure eine grössere Geschwindigkeit der Amidirung als die tertiären Säuren: Benzoësäure und Anissäure.

Da die Versuche mit primären, secundären und tertiären Säuren ausgeführt sind, so halte ich dieselben für genügend, um daraus folgende allgemeine Schlüsse ziehen zu können:

1) Die Isomerie der Säuren übt einen Einfluss auf die Geschwindigkeit ihrer Amidirung aus.

2) Die primären Säuren zeigen die grössten Geschwindigkeiten der Amidirung.

3) Die secundären Säuren zeigen kleinere Geschwindigkeiten, sowie eine höhere Temperatur des Anfangs der Amidirung.

4) Die tertiären Säuren haben die kleinsten Geschwindigkeiten der Amidirung; dieser Schluss ist aus dem Verhalten der aromatischen Säuren gezogen.

5) Die Ameisensäure zeigt die grösste Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung.

III.

Wie die Amidirung der Essigsäure, so zeigt auch die Amidirung der anderen Säuren das Eintreten des Gleich-

gewichts, der Grenze, nachdem bei irgend einer Temperatur eine genügende Zeit erwärmt ist. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen experimentellen Daten.

Die Grenzen der Amidirung bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur: 125°.

	240 St.	288 St.	336 St.	408 St.	Im Mitte
Ammoniumformiat	52,41	52,34	52,65	51,49	52,22
Ammoniumacetat	—	—	—	—	75,10
Ammoniumisobutyrat	77,65	77,92	78,10	78,28	77,87
Ammoniumcapronat	77,42	78,07	78,10	—	78,08

Temperatur: 155°.

	192 St.	240 St.	288 St.	Im Mittel
Ammoniumacetat	—	—	—	81,46
Ammoniumpropionat	84,68	84,55	84,90	84,71
Ammoniumbutyrat	—	84,23	84,04	84,13
Ammoniumisobutyrat	84,0	84,72	85,31	84,67
Ammoniumcapronat	83,30	85,40	84,29	84,33
Ammoniumbenzoat	—	6,70	8,82	?
Ammoniumphenylacetat	81,6	81,5	—	81,5
Ammoniumanisat	3,0	2,6	2,2	?

Temperatur: 182,5°.

	12 St.	14 St.	24 St.	40 St.	Im Mittel
Ammoniumacetat	—	—	—	—	82,82
Ammoniumpropionat	83,99	84,33	83,77	84,69	84,26
Ammoniumisobutyrat	83,51	83,24	83,97	84,46	83,79
Ammoniumcapronat	82,59	82,83	—	Zersetzung	?

Temperatur: 212,5°.

	12 St.	14 St.	40 St.	Im Mittel
Ammoniumacetat	—	—	—	84,04
Ammoniumpropionat	85,64	85,90	84,75	85,43
Ammoniumbutyrat	83,23	81,93	Zersetzung	?
Ammoniumisobutyrat	83,65	83,68	Zersetzung	?
Ammoniumcapronat	82,22	82,60	Zersetzung	?

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen, dass die Bildung der Amide aus den Ammoniumsalzen für jede Säure eine Grenze aufweist. Bei jeder Temperatur, falls keine Zersetzung eintritt, bleibt die Grenze constant. Tritt eine Zersetzung ein, so giebt sie sich durch das Zurückgehen der Grenze kund;

in der Tabelle ist angegeben, für welche Amide und bei welchen Temperaturen dieses der Fall ist.

Gehen wir zur Betrachtung über, welchen Einfluss die Erhöhung der Temperatur auf die Grenze der Amidbildung ausübt, so geben die Versuche, je nach den Säuren, etwas verschiedene Resultate. Bei der Bildung des Acetamids haben wir im Capitel I. gesehen, dass mit dem Wachsen der Temperatur auch die Grenze der Bildung des Acetamids regelmässig wächst. In geringem Maasse geschieht dies bei der Amidirung der Propionsäure, möglich, dass sogar zuletzt eine Constanz der Grenze eintritt. Es ist schwierig für die anderen untersuchten Säuren festzustellen, wie sich die Grenze ihrer Amidirung beim Steigen der Temperatur ändert; denn bei höheren Temperaturen zeigen die Amide dieser Säuren eine beginnende Zersetzung. Am leichtesten zersetzt sich Capronsäureamid (also die Säure mit dem grössten Moleculargewicht, unter denen, mit welchen die Versuche angestellt wurden). Bei 212,5° zersetzen sich auch die Amide der Buttersäure und der Isobuttersäure: dass diese Zersetzung eine tief gehende ist, lässt sich daraus schliessen, dass die Röhrchen, welche diese Amide enthielten, nach 24- und 36stündigem Erwärmen explodirten.

Betreffs der Veränderungen der Grenze unter dem Einflusse der Isomerie kann ich nur Weniges bemerken. Ein Vergleich der Grenzen der Amidirung der Buttersäure und der Isobuttersäure zeigt, dass deren Isomerie keinen Einfluss auf die Grenze ausübt. Wie die Grenzen bei den tertiären aromatischen Säuren sich gestalten werden, ist nicht zu ermitteln, da wegen der ungemein kleinen Geschwindigkeit der Amidirung dieser Säuren die Grenzen nicht bestimmt werden konnten. Characteristisch genug ist es, dass die Ammoniumsalze der tertiären Benzoësäure und Anissäure fast kein Amid beim Erwärmen geben, wohingegen die primäre Phenylessigsäure in dieser Hinsicht kaum den primären Säuren der Grenzreihe nachsteht.

Die Grenze der Amidirung der Ameisensäure konnte nur bei 125° bestimmt werden: dieselbe erwies sich als die kleinste unter den Säuren. Mit dem Anwachsen des Mole-

culargewichtes werden die Grenzen der Amidirung der Fettsäuren höher.

Folgende allgemeine Schlüsse kann man aus dem Gesagten ziehen:

1) Die Ameisensäure zeigt die kleinste Grenze der normal verlaufenden Amidirung.

2) Die Isomerie der Säuren (zunächst nur der primären und secundären) übt keinen Einfluss auf die Grenze der Amidirung aus.

IV.

Die allgemeinen Schlüsse, die man bei der Untersuchung der Bildung der Säureamide feststellen kann, betreffs des Einflusses der Isomerie und des Moleculargewichtes der Säuren auf die Geschwindigkeit sowie auf die Grenze der Amidirung sind vollkommen identisch mit denjenigen Regelmässigkeiten, welche bei der Bildung der zusammengesetzten Aether beobachtet wurden. So z. B. zeigt in beiden Reactionen, bei der Aetherbildung, sowie bei der Amidbildung, die Ameisensäure die grösste Geschwindigkeit, aber die kleinste Grenze. Ihre Homologen zeigen kleinere Geschwindigkeiten, aber grössere Grenzen, wobei die tertiären Säuren die kleinsten Geschwindigkeiten der Aetherificirung sowie der Amidirung zeigen, und die Isomerie der Säuren keinen Einfluss auf die Grenzen der Aetherificirung sowie der Amidirung ausübt. Bei solcher Uebereinstimmung der Schlüsse hielt ich es für erlaubt, nur wenige Säuren auf ihre Amidirung zu untersuchen und trotzdem allgemeinere Schlüsse aus ihrem Verhalten zu ziehen.

Um diese Uebereinstimmung noch präciser auszudrücken, seien die Aetherificirungscoëfficienten der Säuren[1]) mit deren Amidirungscoëfficienten verglichen. Die letzteren erhalten wir, indem wir die Amidirungsdaten der Ameisensäure = 100 setzen und die Amidirungsdaten der anderen Säuren auf diese Zahl zurückführen. Für die Geschwindigkeiten werden wir die bei 155° erhaltenen Daten wählen, da sie am zahlreichsten sind; für die Grenzen können nur die bei 125°

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 57.

erhaltenen Werthe benutzt werden. In der folgenden Tabelle sind sie mit den Aetherificirungscoëfficienten[1]) verglichen.

		Aetherificirungscoëffic.		Amidirungscoëffic.	
		Geschwindigkeit.	Grenze.	Geschwindigkeit.	Grenze.
Primäre Säuren:	Ameisensäure	100	100	100	100
	Essigsäure	71,9	104,8	88,5	143,8
	Propionsäure	66,7	106,9	88,5	—
	Buttersäure	53,9	108,2	74,8	149,1
	Capronsäure	53,6	108,7	83,8	149,5
	Phenylessigsäure	79,1	115	63,3	—
Secund. Säuren:	Isobuttersäure	43,4	108,2	64,5	149,1
Tertiäre Säuren:	Benzoësäure	13,9	112,9	1,3	?
	Anissäure	8,6	110,4	6,6	?

Bevor ich weitere Schlüsse aus den angeführten Zahlen ziehe, seien noch einige Daten gegeben, welche einige von mir untersuchte Säuren betreffen. In der I. Columne der folgenden Tabelle sind die Affinitätsconstanten der Säuren gegeben, die Hr. Ostwald durch Zersetzung des Acetamids mittelst verdünnter Säuren erhalten hat. In der II.[2]) Columne sind die aus der Zersetzung des Methylacetats durch verdünnte Säuren ermittelten[3]) Affinitätsconstanten der Säuren und in der III. Columne abgeleitete Werthe aus der Einwirkung der untersuchten[4]) Säuren auf die Salze zusammengestellt. Die Zahlen der II. und III. Columne sind auch von Ostwald gegeben. In der IV. Columne ist der thermische Effect der Bildung der Salze im festen Zustande nach Berthelot gegeben. Sämmtliche Zahlen sind auf die der Ameisensäure = 100 reducirt.

	I.	II.	III.	IV.
Ameisensäure	100	100	100	100
Essigsäure	48,4	51,5	34,1	80,9
Propionsäure	—	48,3	26,6	—
Buttersäure	—	47,9	25,1	76,7
Isobuttersäure	—	45,4	23,6	—
Isovaleriansäure	—	—	—	64,2

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 25, 193.
[2]) Das. [2] 27, 1.
[3]) Das. [2] 28, 449.
[4]) Das. [2] 18, 362.

Die gegebenen Tabellen sind, wie schon bemerkt, auf folgende Reactionen basirt: 1) auf die Grenze und Geschwindigkeit, mit der die untersuchten Säuren auf Isobutylalkohol einwirken; 2) auf die Geschwindigkeit, mit der die untersuchten Säuren auf Ammoniak einwirken; 3) mit der sie Acetamid bei Gegenwart von Wasser zerlegen; 4) mit der sie Methylacetat bei Gegenwart von Wasser zerlegen; 5) auf die Grenze, mit der sie einander aus den Salzen verdrängen; 6) auf den thermischen Effect bei Vereinigung der untersuchten Säuren mit Natron.

Ungeachtet der so verschiedenartig gewählten Reactionen, der verschiedenen Bedeutung der Zahlen, zeigen die untersuchten Säuren das gleiche Verhalten. In allen Tabellen entsprechen gleichen Veränderungen in der Zusammensetzung und der Isomerie der Säuren gleichartige Veränderungen in den Zahlenwerthen, so dass bei allen Reactionen die Säuren dieselbe Reihenfolge behalten.

In meinen Studien über die Aetherificirung[1]) der Säuren habe ich näher den Einfluss der Veränderung der Zusammensetzung der Säuren auf ihre Aetherificirungsdaten zu ermitteln gesucht und habe eine Reihe diesbezüglicher Regelmässigkeiten beobachtet. Die gegenwärtige Untersuchung über die Bildung der Amide, sowie andere oben angeführte Reactionen, machen es wahrscheinlich, dass die bei der Bildung von Aethern gefundenen Regelmässigkeiten im Gange der Reaction, im Zusammenhange mit der Zusammensetzung und Isomerie der auf einander wirkenden Verbindungen, eine weit grössere Allgemeinheit haben, als bisher angenommen wurde. Hoffentlich werden solche Regelmässigkeiten auch bei den Kohlenwasserstoffen vorgefunden und in derselben Weise erklärt werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 49.

Ueber die Veränderung der Geschwindigkeit einiger Reactionen im Zusammenhange mit der Temperatur;

von

N. Menschutkin.

Die vorliegende Arbeit, welche einem so sehr wichtigen und umfangreichen Gebiete angehört, soll als eine vorläufige Mittheilung gelten und stellt einen neuen Schluss dar aus meinen Untersuchungen über die Bildung der Aether, Amide und Anilide.

Die Reactionen der anorganischen Verbindungen eignen sich weniger zur Untersuchung der Veränderung der Geschwindigkeit der Reaction, als die organischen Verbindungen, welche nicht selten bei niedriger Temperatur und verhältnissmässig langsam sich bilden, wobei die Verbindungen sich gegenseitig mischen und während der Reaction den Aggregatzustand nicht verändern. Derart sind die von mir zum Studium gewählten Reactionen der Bildung von Aethern, Amiden und Aniliden, bei denen die Temperaturintervalle ziemlich gross sind.

Die gewählten Reactionen zählen nicht zu den einfachsten — der Verbindung zweier Körper oder der Zersetzung eines Körpers in zwei — sondern stellen Reactionen doppelter Zersetzung vor, und sind noch dadurch complicirt, dass sie reciproke Reactionen sind. Man bestimmt in diesem Falle nicht die Geschwindigkeit der Bildung oder der Zersetzung einer Verbindung, sondern die differenzielle Geschwindigkeit dieser beiden Reactionen. Dieser unvortheilhaften Bedingungen ungeachtet, hat es sich herausgestellt, dass der Einfluss der Temperatur auf die Vermehrung der Anfangsgeschwindigkeit (also Geschwindigkeit nach Abschluss der ersten Stunde der Reaction) eine ganz regelmässige ist. Ich bin auch deswegen bei dem Studium der angedeuteten Reactionen geblieben, weil der ganze Verlauf der Reaction, sowie der Einfluss der Temperatur nicht nur auf die Vermehrung der Geschwindigkeit, sondern auch auf die Veränderung der Grenzen untersucht werden konnte.

Von den ausgewählten Reactionen: 1) der Bildung des Aethylacetats aus Essigsäure und Aethylalkohol, 2) der Bildung des Acetanilids aus der Essigsäure und Anilin und 3) der Bildung des Acetamids aus der Essigsäure und Ammoniak, beginnen die beiden ersten schon bei gewöhnlicher Temperatur, und sind im Intervalle der Temperatur von 80° bis 212,5° untersucht. Die Bildung des Acetamids, welche über 100° beginnt, ist in etwas engeren Temperaturgrenzen untersucht.

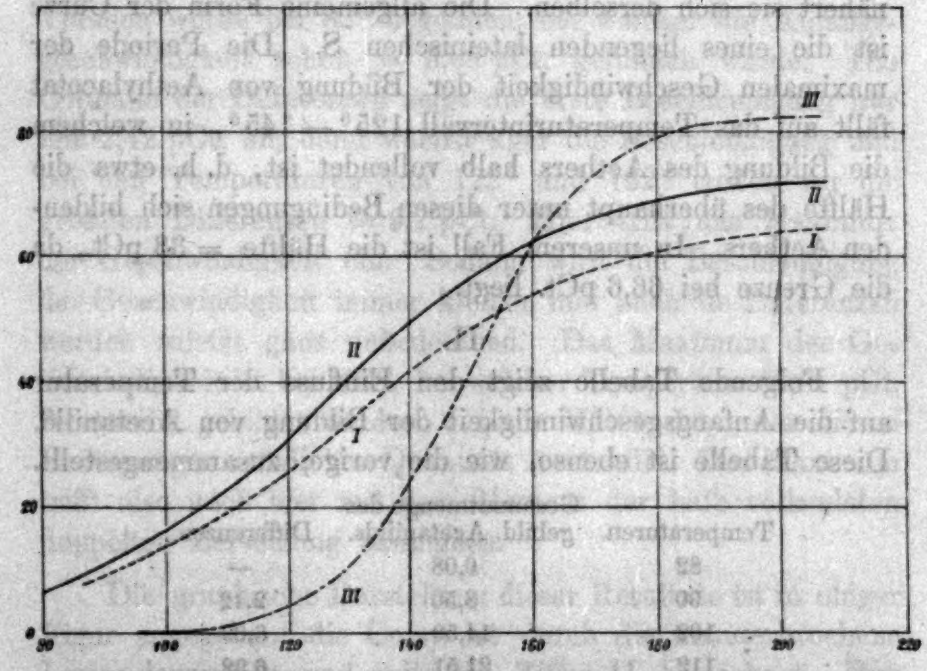
Die Methode dieser Untersuchung war die, dass molekulare Quantitäten der Essigsäure und Aethylalkohol, Anilin und Ammoniak je eine Stunde bei verschiedenen Temperaturen erwärmt wurden, und die nach Verlauf dieser Zeit gebildeten Mengen des Aethers, Anilids oder Acetamids, durch bereits bekannte quantitative Methoden, bestimmt wurden.

I.

Der Einfluss der Temperatur auf die Vermehrung der Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Aethylacetats ist in folgender Tabelle gegeben. Die erste Columne enthält die Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden; die zweite giebt die Gesammtmengen des gebildeten Aethers an. In der dritten Columne sind Differenzen je zweier auf einander folgender Werthe der zweiten Columne gegeben. Diese Differenzen zeigen die Beschleunigung der Geschwindigkeit der Aetherbildung in der Zeiteinheit für je 10°. Die Zahlen sind Mittelzahlen aus zwei, mitunter auch aus drei Versuchen, die unter einander gut stimmten.

Temperaturen.	Gesammtmenge des gebild. Aethers.	Differenzen.
90	7,50	—
102	13,50	6,0
112	19,02	5,52
122	24,78	5,76
132	32,60	7,82
142	40,65	8,05
152	46,82	6,17
162	52,99	6,17
172	57,45	4,46
182,5	60,99	3,54
212,5	63,98	2,99

Die zweite Columne zeigt, dass mit steigender Temperatur die Anfangsgeschwindigkeit grösser wird, also in derselben Zeit, in einer Stunde, immer mehr Aether gebildet wird. Die Columne der Differenzen zeigt, dass die Erhöhung der Temperatur nicht einen gleichförmigen Zuwachs der Geschwindigkeit verursacht. Zunächst wächst die Geschwindigkeit schneller als die Temperatur, erreicht ein Maximum, dann wird die Beschleunigung immer kleiner, die Temperaturen wachsen schneller, als die Geschwindigkeit. Da bei 212,5° die Anfangsgeschwindigkeit schon sehr nahe der Grenze ist (66,6 pCt.), so ist anzunehmen, dass bei noch höherer Temperatur die Beschleunigung der Anfangsgeschwindigkeit aufhören, und die Anfangsgeschwindigkeit mit der Grenze zusammenfallen wird.



Bei graphischer Darstellung erkennt man den regelmässigen Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit. Bei dieser, sowie bei den anderen graphischen Darstellungen werden immer auf der Abscissenaxe die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Procente des gebildeten Aethers, Anilids, Amids abgetragen. Die Curve der Geschwindigkeiten bei Bildung des Aethylacetats ist durch die aus einzelnen

Strichen — — — bestehende Linie dargestellt und an beiden Enden mit I. bezeichnet.

Bei welcher Temperatur eine messbare Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Aethylacetat beginnt, ist nicht ermittelt, doch, nach der weiter beschriebenen Bildung von Acetamid zu schliessen, würde die Curve eine Strecke lang nahe der Abscissenaxe entlang gehen und sich langsam zur Ordinate bei 90° erheben, bei welcher Temperatur der Versuch begonnen wurde. Bei dieser Temperatur ist schon die Beschleunigung der Geschwindigkeit ziemlich gross. Der Versuch zeigt, dass sodann die Beschleunigung der Geschwindigkeit wächst und ein Maximum erreicht, um sodann zu fallen. In der mittleren Periode der Reaction entfernt sich die Curve rasch von der Abscisse, in der Endperiode nähert sie sich derselben. Die allgemeine Form der Curve ist die eines liegenden lateinischen S. Die Periode der maximalen Geschwindigkeit der Bildung von Aethylacetat fällt auf das Temperaturintervall 125° — 145°, in welchem die Bildung des Aethers halb vollendet ist, d. h. etwa die Hälfte des überhaupt unter diesen Bedingungen sich bildenden Aethers. In unserem Fall ist die Hälfte = 33 pCt., da die Grenze bei 66,6 pCt. liegt.

II.

Folgende Tabelle zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Acetanilid. Diese Tabelle ist ebenso, wie die vorige, zusammengestellt.

Temperaturen.	Gesammtmenge des gebild. Acetanilids.	Differenzen.
82	6,08	—
90	8,50	2,42
102	14,59	6,09
112	21,51	6,92
122	30,71	9,2
132	39,91	9,2
142	47,65	7,74
152	55,49	7,84
162	61,57	6,08
172	66,39	4,82
182,5	68,87	2,48
212,5	72,19	3,32

Der Einfluss der Temperatur auf die Bildung des Acetanilids ist im Ganzen genommen der nämliche, wie im Falle der Bildung von Aethylacetat; es treten aber die im vorhergehenden Falle nur angedeuteten Einzelheiten viel schroffer hervor. Die zweite Columne dieser Tabelle zeigt wieder, dass mit steigender Temperatur die in der Zeiteinheit sich bildende Menge Acetanilid immer grösser wird. Die dritte Columne lässt erkennen, dass die Temperatur die Geschwindigkeit ungleichmässig beeinflusst.

Auch in diesem Falle ist die Temperatur der ersten messbaren Anfangsgeschwindigkeit unermittelt geblieben. Wie aus früheren Versuchen bekannt, fängt die Bildung von Acetanilid aus Essigsäure und Anilin schon bei gewöhnlicher Temperatur an, ist aber in diesem Falle sehr gering. Der Versuch wurde bei 82° begonnen, bei welcher die Anfangsgeschwindigkeit schon = 6,08 pCt. gefunden wurde. Die Columne der Differenzen zeigt die erste Beschleunigung nur mit 2,42 pCt. an, dann wächst aber die Beschleunigung und bei den Temperaturen von 122° und 132° treffen wir die grössten Differenzen = 9,2 pCt. Hier tritt das Maximum der Geschwindigkeit ein. Sodann wird die Beschleunigung der Geschwindigkeit immer kleiner und auch die Differenzen werden zuletzt ganz unbedeutend. Das Maximum der Geschwindigkeit ist bei 132°, bei welcher Temperatur 39,91 pCt. Acetanilid gebildet werden, d. i. die Hälfte der unter diesen Bedingungen möglichen Quantität Acetanilid. Das Maximum trifft also auch hier mit dem Moment der halb vollendeten doppelten Zersetzung zusammen.

Die graphische Darstellung dieser Resultate ist in obiger Figur angegeben: die Curve ist durch die ununterbrochene Linie dargestellt und mit der Ziffer II bezeichnet. Ihre allgemeine Form ist der eines liegenden S ähnlich, also dieselbe wie bei der Bildung des Acetats, mit der Aenderung, dass infolge eines schärfer ausgesprochenen Maximums der Geschwindigkeit die Curve mehr nach oben hin verläuft.

III.

Der Einfluss der Temperatur auf die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Acetamids ist in der Beziehung vollständig untersucht, dass die Anfangsgeschwindigkeit im ganzen Intervalle der Temperatur bestimmt wurde, von der, wo die Anfangsgeschwindigkeit soeben messbar wird bis zu derjenigen, wo die erstere fast der Grenze der Amidirung gleichkommt.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle angeführt, welche auf dieselbe Weise wie die vorigen Tabellen zusammengengestellt sind. Eines ungünstigen Umstandes muss bei dieser Versuchsreihe gedacht werden. Ich arbeitete bei niederen Temperaturen mit zwei Glycerinbädern und in einem derselben erwies sich das Thermometer als nicht vollkommen exact. Durch Vergleiche wurden die richtigen Temperaturen ermittelt, doch waren die Differenzen nicht immer = 10°. Für die graphische Darstellung der Resultate hat dieses keine Bedeutung.

Temperaturen.	Gesammtmenge des gebild. Acetamids.	Differenzen.
100	0	—
110	1,27	1,27
121	4,41	3,14
130	9,02	4,61
140	21,36	12,34
150	36,96	15,60
152	40,66	—
155	50,90	—
160	58,67	21,71
172	72,33	13,66
182,5	78,31	5,98
212,5	82,83	4,52

An diese Zahlen lassen sich dieselben Bemerkungen knüpfen, wie in beiden vorhergehenden Fällen. Der Einfluss der Temperatur auf die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung des Acetamids ist der nämliche, wie auf die Geschwindigkeiten der Bildung des Acetanilids oder des Aethylacetats, nur tritt hier noch schärfer das Maximum der Geschwindigkeit ein. Dasselbe ist auch grösser als in beiden vorhergehenden

Fällen und beträgt 21,7 pCt. Zwischen 152° und 155°, also in einem Intervall von drei Graden, vermehrt sich die Menge des gebildeten Acetamids um 10 pCt. Bei den höchsten Temperaturen, welche angewandt wurden, ist die Beschleunigung der Geschwindigkeit sehr klein geworden. Bei 212,5° ist die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Acetamid 82,83 fast gleich der Grenze der Acetamidbildung, welche = 84,0 pCt. ist.

Die graphische Darstellung dieser Resultate ist durch die mit Punkten unterbrochene Linie gegeben, welche mit III bezeichnet ist. Die Curve, wegen des scharf ausgesprochenen Maximums der Geschwindigkeit, hat die Gestalt eines stehenden S angenommen. Wie zu ersehen ist, fällt auch in diesem Falle das Maximum der Geschwindigkeit in den Moment der halb vollendeten doppelten Zersetzung.

Die Daten, welche in vorhergehender Abhandlung über die Bildung anderer Amide, z. B. des Isobuttersäureamids oder des Capronsäureamids, gegeben sind, lassen schliessen, dass man bei der graphischen Darstellung in diesem Falle Curven bekommen würde, die sehr ähnlich der des Acetamids sein und vielleicht ein noch schärfer ausgeprägtes Maximum zeigen würden. Es sei bemerkt, dass die Curve des Isobuttersäureamids unter die Curve des Acetamids, also näher zur Abscissenaxe zu stehen käme: mit anderen Worten, der Einfluss der Isomerie der Isobuttersäure, welcher sich in einer Verminderung der Geschwindigkeit der Amidirung dieser Säure geltend macht, zeigt sich bei allen Temperaturen. Die Isomerie der Säuren kann man wohl aus der Geschwindigkeit ihrer Amidbildung bestimmen.

IV.

Gelegentlich des Einflusses der Temperatur auf die Geschwindigkeit der untersuchten Reactionen glaube ich des Einflusses der Temperatur auf die Grenzen dieser Reactionen gedenken zu müssen. Zu diesem Zwecke habe ich zu den früheren Grenzbestimmungen einige neue hinzugefügt.

Bei den reciproken Reactionen ist, wie bekannt, die Grenze dadurch bedingt, dass die Geschwindigkeiten beider

entgegengesetzter Reactionen einander gleich werden. Der Einfluss der Temperatur könnte sich in dreifacher Weise äussern: 1) falls die Temperatur auf die Geschwindigkeiten entgegengesetzter Reactionen gleich einwirkt, sodass bei allen Temperaturen ihre Geschwindigkeiten gleich kommen, so wird sich die Grenze mit der Temperatur nicht verändern; 2) wirkt die Temperatur ungleich auf die Geschwindigkeiten entgegengesetzter Reactionen, so ist, je nachdem die Temperatur z. B. die Geschwindigkeit der Bildungsreaction mehr beschleunigt, ein Steigen der Grenze zu erwarten; 3) im entgegengesetzten Falle, wenn die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaction mehr beschleunigt wird, muss mit dem Steigen der Temperatur die Grenze niedriger werden. Die untersuchten Reactionen stellen alle diese drei Fälle vor.

1) Den Einfluss der Temperatur auf die Grenzen verschiedener Systeme von Alkoholen und Säuren haben die Hrn. Berthelot und Péan de St. Gilles studirt und gefunden, dass die Grenzen dieselben sind. Folgende Versuche bestätigen diesen Schluss: dieselben sind im Nitrobenzoldampf, also bei 212,5°, ausgeführt. Ich theile auch die früher bei 155° gefundenen Grenzen mit:

	14 St.	22 St.	Grenze bei 155°
Aethylessigsaures System	66,93	66,72	66,6
	14 St.	28 St.	Grenze bei 155°
Isobutylessigsaures System	67,05	67,26	67,38

Ein dritter Versuch mit dem äthylessigsauren System nach 50 Stunden bei 212,5° gab mir etwas höhere Resultate als die angeführten; ich führe diesen Versuch nicht an, da ich ihm nicht vollkommen trauen kann.

2) Die Bildung des Acetanilids zeigt eine Verminderung der Grenze mit steigender Temperatur.

Temperatur.	Grenze.
100	85,05 pCt.
125	83,11
135	82,39
145	81,22
155	79,68
182,5	78,85
212,5	77,75

Die grösste Verminderung der Grenze erfolgt bei niedrigeren Temperaturen, dann wird sie immer kleiner. Vielleicht würde auch hier bei noch höheren Temperaturen die Constanz der Grenze eintreten. Diese Veränderungen der Grenze erfolgen vollkommen regelmässig und die graphische Darstellung würde eine zur Abscissenaxe convexe Curve geben.

3) Die Bildung des Acetamids zeigt den entgegengesetzten Fall: das Steigen der Grenze mit zunehmender Temperatur.

Temperatur.	Grenze.
125	75,10
140	78,18
155	81,46
182,5	82,82
212,5	84,04

Auch in diesem Falle finden die grössten Veränderungen bei niedrigeren Temperaturen statt, erfolgen aber sehr regelmässig. Die graphische Darstellung würde eine gegen die Abscissenaxe concave Curve liefern. Der graphischen Darstellung nach ist es nicht unmöglich, dass auch in diesem Falle bei höherer Temperatur eine Constanz der Grenze eintreten wird. Bei so hohen Temperaturen werden aber schwerlich die Versuche mit den Amiden genaue Resultate geben.

V.

In dieser Arbeit ist der Einfluss der Temperatur studirt auf drei reciproke doppelte Zersetzungen der Essigsäure mit Alkohol, Anilin und Ammoniak. Schon Eingangs wurde die Complicirtheit dieser Reactionen erwähnt. Erinnert man sich ferner der grossen Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften des Alkohols, Anilins und des Ammoniaks, so wird es um so auffallender, dass die Temperatur auf dieselbe Weise die Geschwindigkeiten dieser verschiedenen doppelten Zersetzungen beeinflusst. In allen drei Fällen ist die Beschleunigung der Geschwindigkeit nicht der Temperatur proportional, sondern man erkennt, dass zunächst die Geschwindigkeit bis zu einem Maximum zunimmt, um dann allmählig zu fallen. Das Maximum der Zersetzung

entspricht in allen Fällen der halb vollendeten doppelten Zersetzung. Das sind die Hauptmerkmale, welche bei allen drei untersuchten doppelten Zersetzungen sich wiederfinden. Die Verschiedenheiten, die man anführen kann, sind von untergeordneter Bedeutung. So wird man bemerken, dass die untersuchten Reactionen betreffs des mehr oder weniger schnellen Eintreffens des Maximums und der damit verbundenen Grösse der Geschwindigkeit sich unterscheiden. Bei der Aetherbildung tritt das Maximum nicht scharf hervor und entspricht einer grösseren Amplitude der Temperatur; beim Acetamid im Gegentheil ist das Maximum sehr scharf und auf wenige Grade begrenzt. In diesen kleinen Verschiedenheiten spricht sich die Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften der reagirenden Körper aus, im grossen Ganzen aber vollziehen sich die Reactionen höchst ähnlich. Ist das nicht vielleicht der allgemeine Charakter des Einflusses der Temperatur auf solche Reactionen, welche doppelte Zersetzungen sind?

Die Untersuchung der Dissociation chemischer Verbindungen kann herangezogen werden, um den Einfluss der Temperatur auf die Zersetzung einer chemischen Verbindung in zwei andere zu studiren. Solche Untersuchungen sind für das Untersalpetersäureanhydrid, Fünffach-Chlorphosphor, bromwasserstoffsaures, sowie jodwasserstoffsaures Amylen ausgeführt. Diese Versuche sind, ebenso wie die meinigen, den Bedingungen nach sehr complicirt. Sie geben nicht die Geschwindigkeit der Zersetzung, sondern da bei der Dissociation auch eine Verbindung der dissociirten Bestandtheile stattfindet, bekommt man eine differenzielle Geschwindigkeit, welche sich aus den Geschwindigkeiten beider entgegengesetzten Reactionen zusammensetzt. Diese Versuche kann man mit den meinigen auch in der Experementirmethode ververgleichen, denn in der Mehrzahl der angeführten Fälle ist die Dissociation durch Dampfdichtebestimmung ausgeführt, wobei die Dauer der einzelnen Versuche ziemlich dieselbe ist. Was nun den Umstand betrifft, dass die Dissociationsversuche uns die Grenze der Zersetzung geben für die betreffenden Temperaturen, so kann ich bemerken, dass auch

bei meinen Versuchen, wie bereits schon gesagt, der Fall eintreten kann, wo die sogenannte Anfangsgeschwindigkeit mit der Grenze zusammenfällt. Ueberdies kann ich nicht umhin, nochmals zu betonen, dass bei vielen der oben angeführten Versuche über Dissociation es an Beweisen mangelt, dass die Zersetzung bis zur Grenze geführt worden ist; dieses hat mich zur Wiederholung der Versuche von Wurtz über die Dissociation des brom- und jodwasserstoffsauren Amylens veranlasst, welche jetzt im Gange sind. Was lehren nun die vorhandenen Versuche über Dissociation oben angeführter Verbindungen?

A. Naumann[1]) hat aus den angeführten Versuchen die Procente die Zersetzung berechnet und, wie bekannt, ist die letztere nicht der Temperatur proportional, sondern zeigt ein Maximum bei der sogenannten Temperatur der Dissociation. Die graphische Darstellung dieser Versuche giebt Curven derselben Form wie die meinigen, mit einem Inflexionspunkt, welcher der halb vollendeten Zersetzung entspricht.

Es ist also im Falle doppelter wie einfacher Zersetzungen der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit derselben ein ähnlicher, ungeachtet dass erstere in flüssigen Systemen, letztere in gasigen, stattfinden. Mit weiteren Versuchen über die Geschwindigkeit einiger Zersetzungen bin ich soeben beschäftigt.

Petersburg, April 1884.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2518.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

15. Ueber die Zusammensetzung der mittelst Salzlösung dargestellten Eiweisskörper der Saubohnen (Vicia Faba) nnd weissen Bohnen (Phaseolus).

Die nachfolgenden Mittheilungen bilden eine Ergänzung zu der früheren: „über das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen“ [1]).

I. Eiweisskörper der Saubohnen.

Um die Wirkung der in den Samenschalen der Saubohnen enthaltenen Gerbsäure auf die Eiweisskörper bei deren Darstellung zu verhüten, wurden die Samenschalen von den trockenen Samen abgelöst, die entschälten Kerne zu gröblichem Pulver zermahlen.

A. Extraction dieses Mehls mittelst 10- und 5proc. Kochsalzlösung ergab keine sehr günstigen Resultate; die bei Vermischung mit 5proc. Salzwasser entstehenden Lösungen sind schleimig, trübe und filtriren so schwierig und langsam, dass ich die Versuche, durch Filtration klare Auflösungen zu erlangen, ganz aufgeben musste. Ausserdem wird aus diesen Auflösungen durch Verdünnung mit viel Wasser nur eine geringe Menge Substanz gefällt, eine grössere Menge Proteïnsubstanz bleibt gelöst und wird erst nach Zusatz einiger Tropfen Säure (Salzsäure oder Essigsäure) feinflockig gefällt. Die von 100 Grm. des Mehls mit mit 5proc. Salzwasser entstandene und durch Auspressen erhaltene Lösung wurde durch Decantiren möglichst geklärt, nach längerem Stehen, noch sehr trübe, abgehoben und mit viel Wasser gefällt. Der Niederschlag wog lufttrocken: 6,51 Grm., die Fällungsflüssigkeit gab aber mit einigen

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 504.

Tropfen Essigsäure versetzt noch einen beträchtlichen Niederschlag, lufttrocken 7,92 Grm. an Gewicht.

B. Da 2proc. Salzwasser ebenso gut löste als 5proc., so wurden 100 Grm. Mehl mit solchem extrahirt und die Lösungen nur durch Absitzenlassen des Unlöslichen während einiger Stunden geklärt, dann abgehoben und der Rückstand durch viermal erneuerte frische Salzlösung in derselben Weise ausgezogen; die vereinigten trüben Lösungen, 525 Cc., wurden durch Decantiren möglichst geklärt, mit viel Wasser gefällt; da der Niederschlag sich aber sehr langsam und unvollständig absetzte, goss ich, um zugleich die gelöst gebliebene Proteinsubstanz zu fällen, $2^1/_2$ Cc. Salzsäure (= 0,7225 ClH) hinzu, wonach unter vollständiger Klärung der Flüssigkeit sich der Niederschlag gut absetzte. Der lufttrockene Niederschlag wog 16,65 Grm. = 16,65 pCt. (Analyse hiervon unter 1.)

C. In ähnlicher Weise wurde eine Lösung in reinem Wasser bereitet, diese mit Salzsäure gefällt; 100 Grm. desselben Mehls gaben 16,85 Grm. = 16,85 pCt. lufttrockenen Niederschlag, also ebenso viel als Salzwasser; die Anwendung von Salzwasser ist sonach ganz überflüssig und bietet keinerlei Vortheile. Eine gleiche Extraction von 300 Grm. mittelst reinen Wassers, wobei möglichst geringe Wassermengen genommen und die Lösung durch jedesmaliges Pressen gewonnen, die Gesammtlösung durch Decantiren möglichst geklärt wurde, gab bei Fällung mit Essigsäure 65,25 Grm. lufttrockenen Niederschlag = 21,75 pCt.

Die Trübung sowohl der wässrigen wie auch der Salzwasserlösung schien zum grössten Theil von nicht gelöster, fein zertheilter, stark gequollener Proteinsubstanz herzurühren.

D. Den Niederschlag aus wässriger Lösung, 65,25 Grm. lufttrrocken, behandelte ich mit 5proc. Salzlösung; aus der abfiltrirten, mit Wasser gefällten Lösung ergab sich 14,14 Grm. lufttrockener Niederschlag = 21,6 pCt. (s. d. Analyse hiervon unter 2), während der unlösliche Rückstand, lufttrocken

42,19 Grm. wog = 64,6 pCt. (Analyse hiervon unter 3), so dass sich ein Verlust von 9,92 = 13,8 pCt. ergab.

Der Niederschlag aus Salzwasserlösung durch Wasser (A) löste sich in Salzlösung zu einer sehr trüben, schwer zu filtrirenden Flüssigkeit, so dass von der weiteren Verarbeitung desselben Abstand genommen werden musste.

Die aus Salzwasserlösung unter Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure gefällte Proteïnsubstanz (B) verhielt sich zur Salzlösung ähnlich der aus Wasserextract gefällten (C); ein Theil davon löste sich auf, die zurückbleibende Masse aber fand ich sehr löslich in Wasser; beim Auswaschen mit Wasser trübte sich die in salzhaltiges Wasser tropfende Waschflüssigkeit sehr stark und schied reichliche Mengen flockigen Niederschlags ab. Prüfung des Filterrückstandes sowie der abtropfenden Flüssigkeit ergab stark saure Reaction; nachdem nun einige Tropfen Kalilauge aufs Filter gegossen worden waren, löste sich in Wasser nichts mehr auf und liess sich die nun käsig flockige Substanz leicht rein waschen. Daraus muss geschlossen werden, dass bei der Fällung aus Salzwasserlösung durch Säure eine Verbindung der einen Proteïnsubstanz mit Säure entsteht und ausfällt.

Einige der dargestellten Präparate habe ich analysirt und folgende Resultate erhalten:

1) Substanz aus Salzwasserlösung durch Salzsäure gefällt (B).
2) Substanz aus dem Niederschlage des Wasserextracts durch Essigsäure (C) durch Salzwasser gelöst und aus der Lösung durch Wasser gefällt (D).
3) Substanz aus demselben Niederschlage, unlöslich in Salzwasser (D).

	1.[1])	2.[1])	3.[1])	Aschefrei 1.	2.	3.
C	= 49,91	50,20	51,72	51,25	51,40	52,22
H	= 6,88	6,88	7,13	7,06	7,04	7,20
N	= 17,20	17,36	17,40	17,66	17,78	17,57
S	= 0,44	0,27	0,55	0,46	0,28	0,55
Asche	= 2,62	2,33	0,997	O = 23,57	23,50	22,46

[1]) 1) 0,2835 Grm. (bei 150° getr.) gaben 0,5188 CO_2, 0,1755 H_2O.
0,2619 „ „ „ 35,87 Ccm. (corr.) N, od. 38,10 bei 765,5 Mm. Bar. u. 14,4°.

Um einen Vergleich mit der Zusammensetzung früher dargestellter Präparate (a. a. O. mitgetheilt) zu ermöglichen, führe ich diese hier nochmals an.

a. Niederschlag aus Wasserextract mit Essigsäure.[1])
b. „ „ Salzwasserextract durch Wasser.
c. „ „ „ „ Salzsäure.

	a.		b.	c.
C	51,55	51,90	51,58	51,25
H	7,19	6,71	7,05	7,06
N	17,19	17,20	17,95	17,66
S	0,40	0,32	nicht best.	0,46
O	23,67	23,78	23,42	23,57

Der Vergleich ergiebt, dass die nach verschiedenem Verfahren dargestellte Proteinsubstanz in der Zusammensetzung nur geringe Abweichungen zeigt, aus Salzwasserlösung aber stickstoffreicher gefällt wird.

Diese nach mehreren Methoden dargestellte Proteinsubstanz ist ein Gemisch zweier, nach Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Eiweisskörper, die allein dadurch von einander getrennt werden können, dass man diese Niederschläge in Salzsäure- oder in Kaliwasser löst, wodurch der eine nach der Fällung unlöslich in Salzlösung wird, der andere wie vorher löslich bleibt und fällbar aus der Lösung durch Wasser; von diesen beiden gleicht der letztere dem Conglutin, der erstere dem Legumin.

0,9467 Grm. (bei 125° getr.) gaben 0,0304 $BaSO_4$ = 0,00418 S.
0,7973 „ „ „ 0,0209 Asche.
2) 0,2815 „ „ „ 0,5178 CO_2, 0,1745 H_2O.
0,2603 „ „ „ 0,5178 Ccm. N (corr.) od. 38,15 bei 767 Mm. Bar. u. 14,5°.
1,0073 „ „ gaben 0,0201 $BaSO_4$ = 0,00276 S.
0,7244 „ „ „ 0,0169 Asche.
0,2592 „ „ „ 0,4916 CO_2, 0,1673 H_2O.
0,2505 „ „ „ 35,96 Ccm. N (corr.) od. 38,05 bei 769 Mm. Bar. u. 14,6°.
0,9073 „ „ gaben 0,0365 $BaSO_4$ = 0,00502 S.
0,7638 „ „ „ 0,0076 Asche.

[1]) Dies. Journ. **103**, 208—202.

Die (auf S. 449) angegebene Zerlegung des Niederschlags aus Wasserextract konnte, da Auflösung in Salzsäure- oder Kaliwasser und Fällung aus diesen Lösungen nicht vorausgegangen war, reine Substanzen nicht liefern, weil das Legumin, noch theilweise löslich, in die Fällung aus der Salzwasserlösung mit übergehen musste, worauf die Analyse der letzteren auch hinweist. Für die Zusammensetzung der dem Conglutin ähnlichen Substanz der Saubohnen muss daher die ältere Analyse des aus Kaliwasserfällung dargestellten Präparats noch massgebend bleiben.

	Conglutinähnliche Substanz		Legumin	
	1) Subst. aus Kaliwasserfällung [1])	2) aus Wasserextractfällung	1) aus Kaliwasserfällung [2])	2) aus Wasserextract-Niederschlag
C	— 50,93	51,40	52,19	52,22
H	— 6,95	7,04	7,06	7,20
N	— 17,91—18,15	17,78	17,76	17,57
J	— 0,27	0,28	0,30	0,55
O	— —	23,50	22,69	22,46

Der Unterschied von Legumin und Conglutin in der Zusammensetzung tritt in diesen Analysen deutlich hervor, die Analysen des Conglutins zeigen noch einige Differenzen im C- und N-Gehalt. Legumin löst sich eben so leicht und völlig klar in Salzsäurewasser als Conglutin, Alkalien fällen es aus diesen Lösungen rein, Salzlösung als Salzsäureverbindung.

Zur Darstellung der beiden Eiweisskörper in reinem Zustande dürfte Extraction mittelst Salzsäurewasser am besten sich eignen und schneller als jede andere Methode zum Ziel führen.

II. Eiweisskörper der weissen Bohnen.

Die in meinen ersten Untersuchungen des Legumins auch aus diesen Samen dargestellte und zur Analyse verwendete Proteïnsubstanz [3]) fand ich bei Behandlung mit

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 505.
[2]) Das. S. 511.
[3]) Das. **103**, 204—206.

5proc. Salzlösung völlig unlöslich darin. Wiederholung der Versuche mit 2proc. Salzlösung ergab aber, dass ein Theil davon sich löst und die Lösung durch Wasser gefällt wird unter Abscheidung eines schleimig-flockigen voluminösen Niederschlages, ganz gleich der ursprünglichen Substanz.[1]) Ich schritt nun, um alle Eigenschaften des Eiweisskörpers der Bohnen möglichst klar zu legen, zu neuen Darstellungen aus Samen, wozu ebenfalls geschälte Samen, zu gröblichem Pulver zermahlen und mit kaltem Weingeist ausgezogen genommen wurden.

A. Als zur Extraction am meisten geeignete Salzlösung wandte ich 2proc. Kochsalzlösung an, worin sich viel Proteïnsubstanz löst. Nach oft wiederholtem Durchrühren der Mischung von Substanz und Salzwasser setzt sich die grosse Masse des Unlöslichen bald ab als eine durch zähschleimige Substanz zusammengehaltene kuchenähnliche Masse[2]), während die Auflösung sich, wenn auch nicht ganz vollständig, klärt, so dass sie abgegossen oder mit dem Heber leicht abgenommen werden kann. Versuche zu filtriren scheiterten gänzlich, da bald nichts mehr durchging. Die rückständige Masse wurde wiederholt noch durch Mischen mit frischer Salzlösung ausgezogen und ausgewaschen, und aus den vereinigten, wenig trüben Flüssigkeiten die Proteïnsubstanz gefällt.

Die Fällung durch Wasser ist aber sehr unvollständig, daher wieder wie bei Saubohnen durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure gefällt, und befriedigende Abscheidung des Gefällten unter gänzlicher Klärung der Fällungsflüssigkeit erreicht wurde.

100 Grm. Bohnenmehl gaben 13,2 Grm. lufttr. Proteïnsubstanz.
200 „ „ „ 22,9 „ = 11,45%.

B. Extraction mittelst reinen Wassers. Die Lösung wurde ebenfalls durch Decantiren gewonnen und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag ist sehr feinflockig und voluminös, setzt sich langsam ab und lässt auf dem Filter

[1]) 40,4 Grm. gaben 5,68 Grm. = 14,06 % gelöste und gefällte Substanz.

[2]) Saubohnenmehl zeigte ein ähnliches Verhalten.

die Mutterlauge nur langsam durch. Bei einer Darstellung aus 300 Grm. Bohnenmehl wurde daher der grössere Theil des Niederschlages auf dem Filter in Kaliwasser, worin er leicht und klar löslich ist, gelöst, und die filtrirte Lösung durch sorgfältiges Neutralisiren mit Salzsäure gefällt; auch diese Substanz ist sehr feinflockig und voluminös, filtrirt aber besser und lässt sich gut auswaschen.

300 Grm. Bohnenmehl gaben (bei unvollständiger Fällung der Lösung und zufolge beträchtlicher Verluste nur 26 Grm. filtrirter Proteïnsubstanz = 8,67 Procent.

C. Da die Proteïnsubstanz in Salzsäure-Wasser ausserordentlich leicht löslich gefunden wurde, stellte ich auch ein Präparat in der S. 360—365 dieses Bandes näher beschriebenen Weise dar; 100 Grm. gaben 10,07 Procent Substanz.

D. Die Substanzen A und B, so wie das Präparat von meinen ersten Untersuchungen über Legumin (aus den Jahren 1865—67) suchte ich nun durch Salzlösung zu zerlegen und wurde durch 2proc. Salzlösung ein löslicher und unlöslicher Theil erhalten, der lösliche durch Wasser gefällt. Das Ergebniss dieser Untersuchung ist aber, dass die auf die eine oder andere Art dargestellte Proteïnsubstanz der Bohnen kein Gemisch mehrerer Eiweisskörper ist, sondern eine einheitliche Substanz, je nach der Darstellung mehr oder weniger durch stickstofffreie Körper verunreinigt.

Es ergiebt sich dies aus den folgenden Analysen der verschiedenen Präparate.

1. Die Niederschläge aus (B) Wasser- und (A) Salzwasserlösung durch Salzsäure bilden noch ziemlich unreine Körper und zeigen die Zusammensetzung, die ich auch früher fand (dies Journ. 103, 204, N-analyse nach Dumas hierzu Pflüger's Archiv 18, 241).

					Aschefrei		
		A.	B.	früher gef.	A.	B.	früher gef.
C	=	49,93	50,56	49,65	51,70	51,59	51,48
H	=	6,77	6,88	6,79	7,01	7,02	7,04
N	=	15,08	15,23	14,64	15,61	15,54	15,18
S	=	—	—	0,41	—	—	0,42
Asche	=	3,418	1,995	3,57			
O	=				—	—	25,88

2. Der Niederschlag aus Salzsäurewasser-Lösung zeigte die Zusammensetzung:

		Aschefrei
C	= 51,98	52,68
H	= 7,14	7,23
N	= 16,107	16,32
Asche	= 1,336	O + S = 23,77

3. Die in Salzwasser (5%) lösliche, durch Wasser aus der Lösung gefällte Substanz der alten Leguminpräparate a und des Niederschlags A (b) fand ich der Substanz 2 ähnlich zusammengesetzt.

			Aschefrei	
	a.	b.	a.	b.
C	= 52,08	50,55	52,90	52,00
H	= 6,89	6,87	7,00	7,07
N	= 15,76	15,78	16,11	16,23
Asche	= 1,58	2,80	S = —	0,45
S	= —	0,45	O = —	24,25

4. Der in Salzwasser unlösliche Theil des Niederschlags in A gab bei der Analyse.

		Aschefrei
C	= 52,20	52,66
H	= 7,03	7,09
N	= 15,95	16,09
S	= 0,41	0,41
Asche	= 0,87	23,75

5. Der Niederschlag in B (Wasserextract) in Kaliwasser gelöst, Lösung klar filtrirt, dann mit Salzsäure gefällt, gab einen Körper von der Zusammensetzung:

		Aschefrei
C	= 51,47	52,51
H	= 6,93	7,07
N	= 15,83	16,15
Asche	= 1,99	O + S = 24,27

Die Analysen 2, 3a und b, 4 und 5 stimmen so nahe unter einander überein, dass der Schluss vollkommen berechtigt erscheint, die aus Bohnen darstellbare Proteïnsubstanz sei ein einheitlicher, kein gemischter Proteïnkörper.

Die Zusammensetzung ist der des Albumins überdies so ähnlich, dass man veranlasst sein könnte, den Körper als Albumin zu betrachten, gegen thierisches Albumin allerdings arm an Schwefel (0,4 pCt.); so wie er in den Samen vorkommt, in Wasser, Salzwasser, Salzsäure- und Kaliwasser in gleichem Maasse löslich, verliert er die Löslichkeit in Wasser und grösstentheils auch in Salzlösung, wenn er aus einer der genannten Lösungen gefällt worden ist, wogegen die Löslichkeit in Salzsäure- und Kaliwasser unverändert bleibt. Die Fällungen aus allen Lösungen bilden stets sehr feinflockige, gelatinöse Niederschläge, die bei Behandlung mit Alkohol etwas zusammenschrumpfen und dichter werden.

Zur Darstellung eignet sich die Extraction mit Salzsäurewasser besser als jede andere.

Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen;

von

Dr. J. L. Andreae.

Eine genaue Kenntniss der Löslichkeit fester Körper in Wasser ist ohne Zweifel für die Lehre des gelösten Zustandes von der grössten Wichtigkeit. Wenn auch die Literatur über diesen Gegenstand schon stark angewachsen ist, so macht sich doch bald die Ueberzeugung geltend, dass unser Wissen in dieser Hinsicht nicht den Grad der Genauigkeit besitzt, welchen man für wünschenswerth erachten muss. Um dieses zu beweisen, kann man erstens die Beobachtungen verschiedener Autoren bei gleichen oder fast gleichen Temperaturen mit einander vergleichen, wie es in der folgenden Tabelle I geschieht, wobei ich unter Löslichkeit die Quantität Salz in Grammen verstehe, welche im Stande ist 100 Grm. Wasser zu sättigen.

Tabelle I.

Temp.	Löslichkeit.	Beobachter.	Temp.	Löslichkeit.	Beobachter.
Natriumchlorid.			**Kaliumchlorid.**		
0	35,52	Poggiale[1])	0	29,21	Gay-Lussac
0	35,7	G. J. Mulder[2])	0	28,5	Mulder
0	35,59	Möller[3])	0	27,94	de Coppet
0	35,7	de Coppet[4])	0	27,85	„
0	35,50	„			
0	35,71	„	**Kaliumsulfat**		
25	35,6	Kopp[5])	0	8,46	Mulder
25	35,8	„	0	7,8	Nordenskj.[7])
25	36,13	Poggiale	12,72	10,57	Gay-Lussac
25	35,81	Möller	16,75	10,4	Mulder
25,5	36,1	Mulder	49,08	16,91	Gay-Lussac
25,45	35,90	de Coppet	53	16,5	Mulder
59,75	37,51	„			
59,93	37,14	Gay-Lussac[6])			
Kaliumnitrat			**Kaliumnitrat**		
0	13,32	Gay-Lussac	24,94	38,40	Gay-Lussac
0	13,3	Mulder	25	37,4	Mulder
17,91	29,31	Gay-Lussac	29,0	43,5	Nordenskjöld
18,5	28,4	Mulder	29,75	43,5	Mulder

Man ersieht aus dieser Tab. I, dass die Beobachtungen für Natriumchlorid noch am besten übereinstimmen; die Differenzen steigen aber bis auf ein ganzes Procent. Für Kaliumchlorid ist die Beobachtung Mulder's um 2,5%, und jene von de Coppet um 4% kleiner als die Gay-Lussac's, für Kaliumnitrat, dessen Löslichkeit bekanntlich so rasch mit der Temperatur wächst, sind einzelne Zahlen von Mulder kleiner, als die von Gay-Lussac bei höherer

[1]) Ann. Chim. Phys. 8, 463 (1843).
[2]) G. J. Mulder, Scheih. verh. en onderz. III 3de St. (1864).
[3]) Möller, Pogg. Ann. 117, 386 (1862).
[4]) de Coppet, Ann. Chim. Phys. Nov. 1883.
[5]) Kopp, Ann. Chem. Pharm. 34, 260 (1840).
[6]) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. 11, 296 (1819).
[7]) Nordenskjöld, Pogg. Ann. 136, 309 (1869).

Temperatur. Bei Kaliumsulfat schliesslich sind die Differenzen ausserordentlich gross; während es feststeht, dass die Löslichkeit dieses Salzes bei steigenden Temperaturen fortwährend wächst, ist z. B. die Beobachtung von Gay-Lussac bei 49,08°, um 2,5% grösser als die von Mulder bei 53°. Die Unzuverlässigkeit unseres Wissens hinsichtlich der Löslichkeit erhellt aber auch auf andere Weise.

Man ist gewöhnt die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Zahlen durch eine algebraische Gleichung zu verbinden, oder, was fast dasselbe ist, die Beobachtungen nach der graphischen Methode durch eine Linie darzustellen. Die Löslichkeitslinie für Chlorkalium z. B. ist nach Gay-Lussac und nach de Coppet eine gerade, nach Mulder und Nordenskjöld eine Curve; auch für Chlornatrium und schwefelsaures Kali ist man über den Verlauf der Löslichkeit bei steigenden Temperaturen nicht einig. Es leuchtet ein, dass die Ursache dieser geringen Uebereinstimmung zwischen den Resultaten so ausgezeichneter Forscher nur in den zahlreichen Fehlerquellen zu suchen sind, welche sich bei Löslichkeitsbestimmungen geltend machen und oft nur durch grossen Aufwand an Mühe und Zeit zu vermeiden sind. Die hauptsächlichen Fehlerquellen sollen hier kurz erwähnt werden.

1) Das Bereiten der gesättigten Lösungen geschieht auf zweierlei Weise. Man bringt einen Ueberschuss des Salzes mit Wasser bei constanter Temperatur zusammen und schüttelt von Zeit zu Zeit, oder man sättigt das Wasser mit Salz bei einer höheren Temperatur und lässt nun die Lösung bei der gewünschten Temperatur abkühlen, und unter öfterem Schütteln diese Temperatur einige Zeit behalten. Die erste Methode giebt leicht zu niedrige, die zweite zu grosse Zahlen, denn diese giebt übersättigte, jene ungesättigte Lösungen. Ob man zu guten Resultaten mit einer dieser beiden Methoden kommen wird, hängt durchaus ab von der Dauer des Schüttelns, und nicht von Dauer des Experimentes. Denn wenn man Salz und Wasser in einer Flasche bei constanter Temperatur zusammenschüttelt, wird in den meisten Fällen der feste Körper schon wenige Mi-

nuten, nachdem man mit Schütteln aufhörte, wieder auf dem Boden liegen und jetzt nur durch Diffusion in das Wasser übergehen; die Schicht Wasser, welche das Salz unmittelbar berührt, wird davon etwas auflösen, die oberen Schichten aber nichts. Ebenso wird bei der zweiten Methode die übersättigte Lösung nur dann Salz abscheiden, wenn der schon anwesende feste Körper mit der Lösung geschüttelt wird, indem jede Abscheidung fast gänzlich aufhört, sobald Salz und Lösung zur Ruhe gekommen sind. Ein Contact von Salz und Wasser während zwei, drei oder mehr Stunden ist also ungenügend, wenn man nur dann und wann schüttelt; aber $1-1^1/_2$ Stunden genügt, wenn man unaufhörlich schüttelt, wie aus den folgenden Mittheilungen erhellen wird.

2) Die Ungewissheit in der Temperaturbestimmung ist eine zweite Fehlerquelle, besonders für Salze, deren Löslichkeit rasch mit der Temperatur wächst. Erst in den letzten Jahrzehnten sind Regulatoren in Gebrauch genommen, welche einen Raum während mehrerer Stunden auf constanter Temperatur zu erhalten vermögen.

3) Die Bestimmung des Salzes in der gesättigten Lösung geschieht in den meisten Fällen, indem man aus einer abgewogenen Quantität der Lösung das Wasser durch Erhitzen entfernt und das zurückgebliebene Salz wiegt. Wenn nun aber das Wasser durch Sieden aus der Lösung entfernt wird, wird Verlust an Salz stattfinden besonders am Ende der Operation.

4) Der Grad der Reinheit der gebrauchten Salze wird selbstverständlich auf die Resultate Einfluss ausüben. Wie gross dieser Einfluss ist, kann man unmöglich beurtheilen, weil die meisten Beobachter die Bereitungsweise des Salzes nicht mittheilen. Ich habe mich bemüht diese Hauptfehlerquellen möglichst zu umgehen, indem ich 1) die Bestimmungen nach drei Methoden anführte, welche sich controlliren, 2) einen Temperaturregulator[1]) gebrauchte, welcher während mehrerer Stunden die Temperatur eines Wasserbades wenigstens bis auf $0{,}05^0$ constant erhält, 3) das Wasser aus der gesättigten

[1]) Wiedemann's Ann. 4, 614.

Lösung vertrieb bei einer Temperatur unter dem Siedepunkte, und 4) bei der Darstellung der Salze einige Sorgfalt anwendete und die Versuche ausdehnte auf Präparate verschiedener Herkunft.

Die Methoden.

Erste Methode.

In einer der Seitenwände, Taf. II. Fig. 1 *ab*, eines messingenen Wasserbades, welches etwa 20 Lit. Wasser enthält, ist eine kreisrunde Oeffnung von $2^1/_2$ Cm. Durchmesser gebohrt worden; durch diese Oeffnung geht mittelst eines Korkes ein starker runder Messingstab *fg*; dieser Stab trägt an dem in Wasser getauchten Ende einen oben offenen Cylinder von Messing *m* und ruht mit dem anderen Ende in einer Oeffnung des eisernen Stabes *ed*. Letzterer ist mittelst zweier Schrauben auf ein breites Stück Schmiedeeisen befestigt, das mit dem eisernen Dreifuss ein Ganzes bildet. In den Cylinder *m* wird eine passende kleine Flasche gesetzt, mit einem Ueberschuss von Salz und mit Wasser fast ganz gefüllt; die Wand des Cylinders ist der Länge nach durchgeschnitten, damit die Flasche nur durch die Elasticität festgehalten wird. Ausserdem sind aus der Wand desselben grosse Stücke geschnitten, damit die Wärme des Wassers sich direct dem Glase mittheilen kann. Auf den Stab *fg* Taf. II. Fig. 1, ist ein Caoutschoukstopfen geschoben, welcher eine hölzerne Scheibe *s* trägt; mittelst einer Schnur wird diese Scheibe durch einen Heissluftmotor (Rennes) umgedreht mit einer Geschwindigkeit von etwa einer Rotation in der Secunde. Dadurch wird auch die Flasche mit derselben Geschwindigkeit in einer vertikalen Ebene gedreht; es fällt also das Salz zweimal in der Secunde durch das Wasser.

Salz und Wasser bilden dann augenscheinlich eine homogene, weisse Masse. Obgleich der Cylinder *m* schon als Rührer dienen könnte, habe ich an den Stab *fg* noch einen besonderen Rührer *rr* befestigt; das Wasser geräth dann in eine so kräftige Bewegung, dass selbst bei starker Erwärmung überall in dem Bade dieselbe Temperatur beobachtet wird;

das Wasserbad muss dann mit einem hölzernen Deckel von der Aussenluft abgeschlossen werden.

Die Flasche ist mit einem genau eingeschliffenem Stöpsel geschlossen; während des Drehens ist ein Stück thierischer Blase, das den Stöpsel umgiebt, um den Hals festgebunden. Wenn die Flasche 1—$1^1/_2$ Stunde bei constanter Temperatur gedreht worden ist, so wird der Apparat einen Augenblick zum Stehen gebracht, die Flasche aus dem Cylinder genommen und auf den Tisch *n* gestellt, sodass der Hals nur um ein geringes aus dem Wasser hervorragt; der Rührer wird sogleich wieder in Bewegung gesetzt, und dem Salz Gelegenheit gegeben, sich abzusetzen. Wenn die Lösung vollkommen klar geworden ist, wird der Stöpsel abgenommen und rasch mit einem Caoutschoukstopfen (Taf. II. Fig. 2) vertauscht, welcher zwei Glasröhrchen trägt. Indem man gelinde in das Röhrchen *cd* bläst, treibt man die gesättigte Lösung in ein gewogenes gläsernes Kölbchen mit langem Halse. Das Kölbchen wird mit einer gläsernen Kugel geschlossen und gewogen. Das Gewicht der Lösung schwankte von 20—40 Grm. Um die Verdampfung möglichst zu verhindern, wird das Kölbchen mit kaltem Wasser umgeben, wenn die Temperatur der Lösung 30° oder höher ist; in diesen Fällen wird auch das Röhrchen *ab* vorher erwärmt. Ich habe mich durch vorläufige Versuche überzeugt, dass bei dieser Operation der Verlust an Wasser durch Verdampfung sehr klein ist; bei Zimmertemperatur belief dieser etwa 1 Mgrm., bei 60° 4—5 Mgrm., wenn ich 30—40 Grm. Wasser auf die beschriebene Weise aus der Flasche in das Kölbchen brachte.

Das Kölbchen mit der Lösung wird jetzt in Wasser von etwa 95° gestellt und durch einen Luftstrom das Wasser aus der Lösung entfernt (Taf. II. Fig. 3); der Lufstrom kam aus einem kleinen Gebläse, welches durch den Motor Rennes in Bewegung erhalten wurde. In zwei Stunden kann man auf diese Weise 20—30 Grm. Wasser verdampfen lassen, ohne eine Spur des Salzes zu verlieren. Um die letzten Centigramme Wasser zu entfernen, wird das Kölbchen aus dem Wasser genommen, auswendig gereinigt und wenigstens

eine Stunde in einem Luftbade erhitzt, indem man einen langsamen Luftstrom hindurchleitet.

Die Temperatur dieses Luftbades ist verschieden je nach der Natur des Salzes; Kaliumsulfat z. B. giebt leicht die letzte Spur Wasser ab, Natriumchlorid sehr schwer. Auch hier habe ich mich vorher überzeugt, dass dieses Trocknen keinen Verlust von Salz veranlasst, wenn man nur Sorge trägt langsam zu erhitzen und die Oeffnung des Kölbchens lose zu schliessen; zu diesem Zwecke war die Röhre, welche die trockene Luft zuleitete, zu einer Kugel erweitert (Taf. II. Fig. 4).

Zweite Methode.

Diese unterscheidet sich von der ersten Methode nur in der Hinsicht, dass das Wasser mit dem Salze erst einige Zeit bei höherer Temperatur geschüttelt wird und nachher noch 1—1½ Stunden bei der erforderten constanten Temperatur. Hier entsteht also die gesättigte Lösung aus einer übersättigten, bei der ersten Methode aus einer ungesättigten.

Diese Methode liefert eine wünschenswerthe Controle für die erste; wenn beide innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler dasselbe Resultat geben, so kann man sich darauf verlassen, dass die Lösungen wirklich gesättigt waren. Wie aus den folgenden Tabellen sich ersehen lässt, stimmen die Resultate dieser beiden ersten Methoden sehr gut. Die Zahlen gaben nach der graphischen Methode für Chlorkalium und Kaliumsulfat eine Curve, welche die concave Seite nach der Temperaturachse kehrt: gewiss ein unerwartetes Resultat.

Aus diesem Grunde wünschte ich noch eine dritte Untersuchungsmethode anzuwenden. Auch war ich anfangs nicht überzeugt, dass die Löslichkeit eines Salzes wirklich eine Constante sei, die nur von der Temperatur und dem Druck abhängt. Zwar wird dies fast allgemein ohne Beweis als wahr angenommen, doch wäre es möglich, dass die Löslichkeit z. B. mit dem Ueberschusse des Salzes wachse[1]).

[1]) Redwood. Kal. sulf. in Storer's Dictionary of solubilities 1864. Möller, Pogg. Ann. 117, 386.

Dritte Methode.

Bei dieser dritten Methode nun ist der Ueberschuss des Salzes = 0; sie lehrt auf besondere Weise die Temperatur bestimmen, bei welcher eine bekannte Quantität Salz in einem bekannten Gewicht Wasser genau gelöst ist. An dieser Stelle kann ich nur das Princip der Methode mittheilen. Eine capillare Glasröhre (Taf. II. Fig. 5) *bc* ist am einen Ende zu einer weiteren *ab* verlängert und trägt am anderen rechtwinklig umgebogenen Ende ein Glasreservoir *cd*, von etwa 20 Ccm. Inhalt. Auf der Capillarröhe ist eine in Millimeter getheilte Scala geätzt; sie ist sorgfältig kalibrirt. Nachdem das Gewicht des ganzen Apparates und der Inhalt des Reservoirs und der Scalatheile genau bestimmt sind, bringt man in das Reservoir ein bekanntes Gewicht Salz und ein bekanntes Gewicht Wasser, so dass die Flüssigkeit ausser dem Reservoir einen kleinen Theil der Capillarröhre anfüllt; die Luft wird natürlich sorgfältig entfernt und das Salz und das Wasser im Apparate selbst gewogen. Der ganze Apparat wird jetzt an die Stelle des Stabes *fg* (Taf. II. Fig. 1) gesetzt, sodass das Reservoir und ein beliebiger Theil der Capillarröhre sich in dem Wasserbade befindet. Die Scheibe *s* wird auf der Capillarröhre befestigt und nun der Motor in Bewegung gesetzt. Das Salz fällt dann bei jeder Rotation zweimal durch das Wasser, sodass der Inhalt des Reservoirs bald aus einer gesättigten Lösung und einem Ueberschuss des Salzes besteht. Der Stand der Flüssigkeit in der Capillarröhre wird jetzt bei verschiedenen Temperaturen, welche wenigstens eine halbe Stunde constant erhalten werden, abgelesen. So lange sich noch ein Ueberschuss von Salz im Reservoir befindet, wächst das Volumen der Mischung bei steigender Temperatur nur langsam; in einzelnen Fällen selbst nimmt das Volumen ab. Sobald aber jedes Körnchen Salz gelöst ist, wird die Ausdehnung plötzlich um vieles grösser. Wenn man die Volumina auf die bekannte Weise graphisch darstellt, so erhält man also zwei Curven *ao* und *bo* (Taf. II. Fig. 6); die Ordinaten von *ao* stellen die Volumina der Mischung, jene von *bo* die Volumina der „überhitzten“ Lösung vor.

Der Berührungspunkt *o* der beiden Curven giebt das Volumen der gesättigten Lösung und die Temperatur der Sättigung.

Thermometer.

Das bei meinen Versuchen gebrauchte Thermometer war ein sogenanntes Normalthermometer von Dr. Geissler, dessen Scala in 0,1° getheilt ist; mit einer Loupe ablesend, schätzte ich 0,01°. Der Gefrier- und der Siedepunkt wurden mehrere Male bestimmt, und zwar erst der Siedepunkt und gleich nachher der Gefrierpunkt; ausserdem wurde aus bekannten Gründen das Thermometer jeden Tag einige Zeit bis auf 100° erhitzt. Da ich keine Gelegenheit hatte das Instrument mit einem Luftthermometer zu vergleichen, habe ich es verglichen mit einem Standardthermometer von Kew's Observatory, dessen Benutzung ich dem Wohlwollen des Herrn Prof. C. H. D. Buys-Ballot verdankte.

Tabelle II giebt das Resultat dieser Vergleichung.

Tabelle II.

Normalthermometer Dr. Geissler.	Standard-Thermometer Kew Observatory	Differenzen.
99,8	99,5	0,3
0,0	— 0,3	0,3
9,10	8,77	0,33
20,84	20,50	0,34
29,0	28,6	0,4
39,4	39,0	0,4
51,2	50,8	0,4
59,2	58,8	0,4
71,8	71,4	0,4

Hieraus geht deutlich hervor, dass der Gang der beiden Thermometer von 0° — 100° bis auf 0,1° gleich ist; das englische giebt den Siedepunkt 0,34°, den Gefrierpunkt um 0,3° zu niedrig; das deutsche stand im schmelzenden Schnee gerade bei 0° und im Dampfe des siedenden Wasser 0,04° zu niedrig. Ich glaube also annehmen zu können, dass das

von mir gebrauchte Thermometer genau war mit einem Fehler von höchstens 0,1°.

Im Folgenden verstehe ich unter Löslichkeit die Quantität Salz in Grammen, welche höchstens in 100 Grm. Wasser zum stabilen Ganzen gelöst werden kann. Alle Gewichte sind auf den luftleeren Raum reducirt.

Natriumchlorid.

Die Löslichkeit dieses Salzes ist vielfach mehr oder weniger vollkommen untersucht worden. Wie bei den folgenden Salzen, so kann ich auch hier nur mittheilen, auf welche Weise die Löslichkeit nach der Meinung mehrerer Autoren sich mit der Temperatur ändert. Gay-Lussac giebt die Formel $s = 35{,}15 + 0{,}4768\,t$ [1]), obgleich er bei 0° eine grössere Löslichkeit gefunden zu haben glaubt, als bei 13,89°. Mulder leitet aus eigenen Versuchen und aus denen von Anderen eine Curve ab. Nordenskjöld berechnet aus eigenen Versuchen und aus denen von Gay-Lussac die Formel: $s = 0{,}4484 + 0{,}0105\left(\frac{t}{100}\right) + 0{,}0319\left(\frac{t}{100}\right)^2$, während de Coppet noch kürzlich über 20° eine Gerade als Löslichkeitslinie annimmt.

Ich habe die Löslichkeit dieses Salzes untersucht nach der ersten, sowie zweiten Methode, und zwar mit zwei Präparaten. Das eine wurde dargestellt aus käuflichem Natriumbicarbonat. Dieses Salz wurde auf die bekannte Weise ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefel- und Salzsäure mehr nachzuweisen war, nachher getrocknet und in einem Platintiegel erhitzt. Das entstandene Natriumcarbonat wurde umkrystallisirt und mit reiner Salzsäure in Chlorid umgesetzt. Das Chlorid wurde bis zum Erweichen erhitzt und schliesslich umkrystallisirt. Die Lösung dieses Salzes reagirte vollkommen neutral; der einzige fremde Bestandtheil, welchen ich nachweisen konnte, war Eisen, dessen Quantität jedoch so gering war, dass es nicht einmal mit

[1]) Mulder, Scheik-Verhandl. en ondez. III, S. 35.

Kaliumferrocyanid zu entdecken war. Das zweite Präparat wurde dadurch erhalten, dass Steinsalz umkrystallisirt, in Wasser gelöst und mit starker Salzsäure praecipitirt wurde. Das gefällte Chlorid wurde mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, getrocknet, und die freie Säure durch sehr lange andauerndes Erhitzen entfernt. Diese Operationen wurden noch einmal wiederholt. Auch in diesem Präparat konnte ich nur eine Spur von Eisen auffinden.

Bei den folgenden Löslichkeitsbestimmungen des Natriumchlorids geschah das letzte Trocknen des Salzes bei einer Temperatur in der Nähe der Glühhitze.

Tabelle III.

Natriumchlorid aus Soda.

Erste Methode.				Zweite Methode.			
No.	Temp.	Beobacht.	Berechnet.	No.	Temp.	Beobacht.	Berechnet.
1	0,1	35,624	—	6	0,0	35,633	—
2	3,78	35,625	—	7	4,8	35,622	—
3	10,2	35,677	35,691	8	10,8	35,682	35,698
4	40,3	36,323	36,326				
5	59,1	37,010	37,010				

Tabelle IV.

Chlornatrium aus Steinsalz.

Erste Methode.			Zweite Methode.		
No.	Temperatur.	Löslichkeit.	No.	Temperatur.	Löslichkeit.
9	10,2	35,680	16	4,6	35,645
10	21,7	35,840	17	10,1	35,712
11	28,85	36,008	18	22,0	35,865
12	40,3	36,303	19	28,9	35,986
13	49,6	36,633	20	30,8	36,060
14	60,02	37,072	21	40,0	36,325
15	72,0	37,593	22	39,6	36,320
			23	49,64	36,670
			24	60,07	37,046
			25	72,05	37,598
			26	80,9	38,050

Aus den Beobachtungen von Tab. IV habe ich die Zahlen von Tab. V interpolirt, was ohne merklichen Fehler geschehen kann, da die Löslichkeit dieses Salzes fast eine lineare Function der Temperatur ist.

Tabelle V.

Chlornatrium.

Temperat.	Beobachtet.	Mittel.	Berechnet.	Zunahme für 1°.
0	35,630			
4	35,630			0,000
10	35,678			0,011
10	35,711	35,695	35,69	
20	35,816			0,013
20	35,834	35,825	35,84	
30	36,036			0,020
30	36,006	36,03	36,045	
30	36,042			
40	36,295			0,029
40	36,325	36,32	—	
40	36,332			
50	36,647			0,035
50	36,684	36,67	36,69	
60	37,071			0,039
60	37,043	37,06	37,05	
70	37,507			0,045
70	37,504	37,51	—	
80	38,004	38,00	38,03	0,049

Ein Blick auf Tab. V lehrt, dass die Beobachtungsfehler bis auf 2—3 Einheiten in der zweiten Decimale steigen, d. h. also höchstens den tausendsten Theil der gemessenen Grösse betragen. Wenn man dieses ins Auge fasst und die Beobachtungen Nr. 1, 2, 6, 7 und 16 mit einander vergleicht, so sieht man, dass die Löslichkeit des Natriumchlorids in Wasser von 0^0—4^0 constant und = 35,630 ist.

Wünscht man also die Löslichkeit als eine Function der Temperatur durch eine empirische Formel: $y = a + bt + ct^2$ auszudrücken, so muss man von 4^0 ausgehen.

In der fünften Spalte von Tab. V habe ich die Zunahme der Löslichkeit für 1^0 Temperaturerhöhung angegeben; man

sieht, dass diese Zahlen fortwährend wachsen, d. h. dass die Löslichkeitslinie eine Curve sein muss, welche ihre convexe Seite nach der Temperaturachse kehrt. Mit Hülfe der Zahlen für 40° und 70° der dritten Spalte von Tab. V und der Löslichkeit bei 4° habe ich die folgende Formel berechnet; s = Löslichkeit, t = Temperatur:

(1) $$s = 35{,}63 + 0{,}007889\,(t - 4) + 0{,}0003113\,(t - 4)^2.$$

In der vierten Spalte von Tab. V sind die mit dieser Formel berechneten Löslichkeiten angegeben; die Uebereinstimmung mit den mittleren Zahlen der dritten Spalte ist sehr befriedigend.

Um zu untersuchen ob die Resultate für die beiden Präparate des Natriumchlorids übereinstimmen, habe ich mit der Formel (1) die Zahlen der vierten und achten Spalte in Tab. III berechnet. Eine Vergleichung mit den Zahlen der dritten und siebenten Spalte lehrt, dass beide bis auf ein Zweitausendstel übereinstimmen.

Kaliumchlorid.

Gay-Lussac giebt für die Löslichkeit dieses Salzes eine Gerade von der Formel: $y = 0{,}2738\,x + 29{,}23$.

Mulder bestreitet dieses, sich auf eigene Beobachtungen stützend, und behauptet, dass die Löslichkeit dieses Salzes, wie die von vielleicht allen, unter 4° einen anderen Verlauf hat als oberhalb dieser Temperatur.

De Coppet, welcher seine Beobachtungen mit denen von Anderen combinirt, nimmt auch eine Gerade an von der Formel: $s = 28{,}51 + 0{,}2837\,t$; in einer Note sagt derselbe, dass „die Löslichkeitslinie, wenn dieselbe eine Curve ist, ihre concave Seite nach der Temperaturachse kehren würde, was völlig abnormal wäre“. Nordenskjöld berechnet, wie für andere Salze, auch für Kaliumchlorid, eine logarithmische Linie von der Formel: $\log S = -0{,}5345 + 0{,}3790\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}09\left(\frac{t}{100}\right)^2$.

Das von mir untersuchte Kaliumchlorid wurde bereitet aus Kaliumchlorat, welches als käufliches Salz schon ziemlich rein zu haben ist. Das Chlorat wurde noch zweimal um-

krystallisirt, getrocknet und langsam durch Erhitzen in einer Platinschale zersetzt. Das erhaltene Chlorid wurde geschmolzen und umkrystallisirt. Es reagirte vollkommen neutral; von fremden Bestandtheilen konnte ich nur Spuren von Eisen entdecken. Zu den Bestimmungen der Löslichkeit dieses Salzes wurde schliesslich bei einer Temperatur in der Nähe der Glühhitze getrocknet.

Tabelle VI.

Kaliumchlorid.

Erste Methode.				Zweite Methode.				
No.	Temp.	Löslichkeit beob.	Löslichkeit ber.	No.	Temp.	Löslichkeit beob.	Löslichkeit ber.	Zunahme für 1°.
27	0,05	27,988		31	0,00	27,986		
28	7,00	30,314	30,287	32	5,52	29,851		0,338
29	10,50	31,406	31,390	33	10,62	31,454	31,427	0,314
30	59,17	45,264	45,262	34	14,25	32,547	32,555	0,301
				35	34,42	38,525	38,549	0,296
				36	59,92	45,473	45,454	0,272

Die Zahlen der letzten Spalte in Tab. VI werden bei steigenden Temperaturen fortwährend kleiner, die Löslichkeitslinie muss deshalb eine Curve sein, welche ihre concave Seite der Achse der Temperatur zukehrt.

Beim Berechnen der Formel für diese Curve bin ich wieder von 4° ausgegangen; die Formel ist:

$$S = 29{,}33 + 0{,}3206\,(t-4) - 0{,}000577\,(t-4)^2. \qquad (2)$$

Die mit Formel (2) berechneten Löslichkeiten sind in der vierten und achten Spalte der Tab. VI zu finden; sie stimmen wenigstens bis auf ein Tausendstel mit der Beobachtung überein.

Mit der Formel (2) sind auch die folgenden Löslichkeiten von 10°—60° berechnet; nur die Zahl für 0° ist der Tab. VI entlehnt.

Tabelle VII.

Kaliumchlorid.

Temp.	Löslichkeit.	Temp.	Löslichkeit.
0	27,99	30	37,275
4	29,33	40	40,12
10	31,23	50	42,86
20	34,31	60	45,475

Kaliumsulfat.

Nach Gay-Lussac ist die Löslichkeitslinie dieses Salzes eine Gerade von der Formel: $y = 0{,}1741\ x + 8{,}36$. Mulder construirt aus seinen Beobachtungen eine Curve; Nordenskjöld berechnet eine logarithmische Curve von der Gleichung:

$$\log S = -1{,}1061 + 0{,}8117\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}3245\left(\frac{t}{100}\right)^2.$$

Oben habe ich schon darauf hingewiesen, dass die Bestimmungen von Gay-Lussac und Mulder stark von einander abweichen; auch aus Nordenskjöld's Zahlen geht hervor, wie gross die Differenzen sein können; was dieser für 0° angiebt, 7,8, ist das Ergebniss mehrerer Beobachtungen, welche von 7,3—7,9, d. i. 7%, variiren. Vielleicht rühren diese grosse Differenzen davon her, dass die harten Krystalle[1]) des Kaliumsulfates sich sehr langsam in Wasser auflösen und deshalb bei ungenügendem Contact zwischen Salz und Wasser die Lösung leicht ungesättigt bleibt.

Ich habe dieses Salz auf zweierlei Weise bereitet; das erste Präparat wurde aus ziemlich reiner Pottasche erhalten; Eine klare, concentrirte Lösung dieses Salzes wurde mit concentrirter Schwefelsäure praecipitirt, bis die oben stehende Flüssigkeit sauer reagirte. Das Praecipitat von Kaliumsulfat, das hauptsächlich durch Kieselsäure verunreinigt war, wurde ausgewaschen, getrocknet, geglüht und umkrystallisirt. Diese Operationen wurden noch zweimal wiederholt. Das erhaltene Salz reagirte vollkommen neutral, enthielt aber eine geringe

[1]) Ueber den Zusammenhang zwischen Cohäsion und Löslichkeit, siehe Mulder, a. a. O. S. 280.

Quantität Kieselsäure (ungefähr 1 auf 9000 Thle.); aus dem folgenden wird man ersehen, dass diese geringe Verunreinigung keinen bemerklichen Einfluss auf die Löslichkeit ausübt.

Das zweite Präparat wurde dadurch erhalten, dass das früher gebrauchte, aus Kaliumchlorat dargestellte, Kaliumchlorid mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure behandelt, das erhaltene Sulfat längere Zeit geglüht wurde, um die freie Säure zu entfernen und um zu krystallisiren. Das letzte Trocknen geschah für die Gehaltsbestimmungen der gesättigten Lösungen bei einer Temperatur in der Nähe der Glühhitze.

Tabelle VIII.

Kaliumsulfat aus Pottasche.

Erste Methode.			Zweite Methode.		
No.	Temperatur.	Löslichkeit.	No.	Temperatur.	Löslichkeit.
37	0,05	7,360	56	0,05	7,366
38	4,32	8,156	57	11,15	9,430
39	11,41	9,487	58	18,75	10,882
40	18,38	10,815	59	39,88	14,739
41	19,95	11,107	60	50,41	16,542
42	20,00	11,114			
43	20,10	11,121			
44	29,88	12,948			
45	30,00	12,972			
46	30,14	12,987			
47	40,03	14,763			
48	40,10	14,788			
49	49,98	16,507			
50	50,15	16,535			
51	50,38	16,550			
52	59,96	18,156			
53	59,94	18,163			
54	69,86	19,724			
55	69,88	19,732			

Aus diesen Zahlen ist durch Interpolation die folgende Tab. IX abgeleitet.

Tabelle IX.
Kaliumsulfat.

Temperat.	Löslichkeit beobachtet.	Löslichkeit Mittel.	Löslichkeit berechnet.	Zunahme für 1°.
0	7,351	7,354	—	
0	7,357			0,1855
4	8,096	8,096	—	
11	9,410	9,406	—	0,1871
11	9,402			0,1893
20	11,114			
20	11,116			
20	11,103	11,114	11,128	
20	11,118			
20	11,121			0,1854
30	12,961			
30	12,972	12,968	12,976	
30	12,970			0,1795
40	14,757			
40	14,770	14,763	—	
40	14,761			0,1732
50	16,474			
50	16,511	16,495	16,486	
50	16,487			0,1674
50	16,508			
60	18,163	18,169	18,151	
60	18,174			0,1583
70	19,754	19,752	—	
70	19,749			

Aus der letzten Spalte der Tab. IX erhellt, dass die Zunahme der Löslichkeit für eine Temperaturerhöhung von 1° anfangs wächst und nachher fortwährend abnimmt, d. h. dass die Curve der Löslichkeit aus zwei Theilen besteht, von denen der erste (von 0°—10° geltend) die convexe Seite, der zweite hingegen, bei weitem der grösste Theil (von 10°—70°), die concave Seite der Temperaturachse zuwendet. Aus den Zahlen für 4°, 11°, 40° und 70° habe ich die folgende Gleichung (3) für den concaven Theil berechnet:

(3) $$s = 9{,}219 + 0{,}19404\,(t - 10) - 0{,}0003088\,(t - 10)^2.$$

In der vierten Spalte der Tab. IX sind die hiermit berechneten Löslichkeiten angegeben; die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind ungefähr auf ein Tausendstel anzuschlagen. Mit dem zweiten, aus Chlorkalium erhaltenen, Präparat habe ich die Bestimmungen nach der zweiten Methode gemacht; die Zahlen sind in Tab. X angegeben.

Tabelle X.

Kaliumsulfat aus KCl.

No.	Temperat.	Löslichkeit beobacht.	Löslichkeit berechnet.
61	9,63	9,169	9,149
62	33,28	13,560	13,569
63	60,26	18,206	18,192

Die Differenzen mit den durch Gleichung (3) berechneten Löslichkeiten fallen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Endlich habe ich mit Kaliumsulfat, welches aus Pottasche bereitet war, noch eine Bestimmung nach der oben beschriebenen dritten Methode gemacht, um zu untersuchen, ob die Löslichkeit wirklich von dem Ueberschuss des Salzes unabhängig sei; bei dieser Methode ist der Ueberschuss des Salzes $= 0$, während dieser bei der ersten und zweiten Methode möglichst gross ist. In dem Reservoir *c d* (Taf. II. Fig. 5) befanden sich 3,652 Grm. Kaliumsulfat und 22,167 Grm. Wasser oder 16,475 Grm. Kaliumsulfat auf 100 Grm. Wasser.

Hier folgen die beobachteten Volumina:

Tabelle XI.

3,652 Grm. Kaliumsulfat auf 22,167 Grm. Wasser.

Temperat.	Volummischung.	Zunahme f. 1° in mm³.	Temperat.	Volumlösung.	Zunahme f. 1° in mm³.
43,77	23,3188		51,52	23,3744	
		6,5			11,0
45,57	23,3256		53,88	23,4003	
		7,2			11,5
49,22	23,3521		59,97	23,4702	

Bei 49,22° war in dem drehenden Reservoir noch eine deutlich sichtbare Menge des Salzes anwesend, bei 51,52° aber war alles gelöst; die Sättigungstemperatur muss also zwischen diesen beiden Temperaturen liegen. Um diese genau zu bestimmen, kann man die drei ersten und die drei letzten Beobachtungen von Tab. XI zu Curven verbinden; der Berührungspunkt dieser Curven liegt dann bei 50°. Wenn man nun mittelst Tab. IX die Temperatur aufsucht, bei welcher 100 Grm. Wasser durch 16,475 Grm. Kaliumsulfat gesättigt sind, findet man 49,9°; eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Kaliumnitrat.

Aus den Beobachtungen von Gay-Lussac hat Kopp für die Löslichkeitslinie dieses Salzes die Gleichung berechnet: $s = 13{,}32 + 0{,}5738\,t + 0{,}017168\,t^2 + 0{,}0000035977\,t^3$. Nordenskjöld berechnet die Gleichung: $\log s = 0{,}8755 + 0{,}2003\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}7717\left(\frac{t}{100}\right)^2$.

Die Angaben Gay-Lussac's stimmen aber besser mit der Formel Kopp's, als mit der von Nordenskjöld, überein.

Das von mir untersuchte Salz war erhalten durch fünfmaliges Umkrystallisiren des käuflichen Salpeters, indem die Mutterlauge, wie bei der Bereitung der vorigen Salze, sorgfältig von den Krystallen entfernt wurde. Die heissgesättigte Lösung wurde rasch abgekühlt, die kleinen Krystalle in einen Trichter gebracht und nun die Mutterlauge mit der Luftpumpe entfernt; danach wurden die Krystalle mit Wasser reichlich getränkt, und auch dieses mit der Luftpumpe abgesogen.

Ein zweites Präparat wurde dadurch aus dem früher gebrauchten Chlorkalium erhalten, dass es mit der nöthigen Menge reiner, concentrirter Salpetersäure erhitzt wurde, bis alles Chlor entfernt war. Das letzte Trocknen bei der Bestimmung des Salzgehaltes der Lösungen geschah bei circa 250°.

Tab. XII giebt die Resultate, welche mit den ersten

Präparaten nach der ersten und zweiten Methode erhalten wurden.

Tabelle XII.

Kaliumnitrat aus dem käuflichen Salze.

Erste Methode.				Zweite Methode.			
No.	Temp.	Löslichkeit beobacht.	Löslichkeit berechnet.	No.	Temp.	Löslichkeit beobacht.	Löslichkeit berechnet.
64	0,05	13,35	13,31	81	4,00	15,99	15,99
65	0,25	13,46	13,43	82	9,12	20,10	20,11
66	4,00	16,00	16,00	83	12,73	23,48	23,49
67	9,92	20,80	20,83	84	16,33	27,28	27,27
68	12,63	23,36	23,39	85	21,40	33,37	33,36
69	16,30	27,23	27,24	86	23,80	36,60	36,57
70	21,50	33,52	33,49	87	30,20	46,22	46,18
71	23,82	36,64	36,60	88	35,21	54,72	54,79
72	26,39	40,28	40,27	89	40,10	64,14	64,11
73	30,20	46,20	46,17	90	44,10	72,33	72,38
74	40,10	64,12	64,09	91	50,38	86,22	86,41
75	44,50	73,25	73,20	92	55,13	97,52	97,76
76	50,00	85,36	85,48	93	59,26	107,75	108,01
77	50,10	85,52	85,71	94	68,34	132,28	131,28
78	55,13	97,42	97,70				
79	59,16	107,63	107,69				
80	68,29	132,11	131,06				

Aus jeder der beiden Reihen von Beobachtungen der Tab. XII habe ich eine Gleichung berechnet; aus denen der ersten Methode:

$$\log s = 1{,}20412 + 0{,}019877\,(t-4) - 0{,}0000882\,(t-4)^2 \qquad (4)$$

und aus denen der zweiten Methode:

$$\log s = 1{,}20385 + 0{,}019896\,(t-4) - 0{,}0000883\,(t-4)^2. \qquad (5)$$

Die mit diesen zwei Gleichungen berechneten Löslichkeiten sind in die vierte und achte Spalte der Tab. XII gestellt. Die Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ist sehr befriedigend, wenn man daran denkt, dass die Löslichkeit dieses Salzes bei höheren Temperaturen sehr rasch wächst. Die Gleichungen gelten aber nicht mehr bei Temperaturen über 60°, wie aus den beiden Beobachtungen bei 68,29° und 68,34° deutlich hervorgeht. Tab. XIII giebt die

Löslichkeit des Salpeters von 10° zu 10° mit den Gleichungen (4) und (5) berechnet:

Tabelle XIII. Kaliumnitrat.

Temp.	Löslichkeit		
	1. Methode.	2. Methode.	Mittel.
0	13,28	13,27	13,275
10	20,90	20,89	20,895
20	31,59	31,59	31,59
30	45,85	45,86	45,855
40	63,89	63,92	63,90
50	85,48	85,55	85,51
60	109,82	109,94	109,88

Mit dem zweiten Präparat, aus Chlorkalium bereitet, habe ich nur zwei Bestimmungen gemacht; Nr. 95: Temperatur 4,75°, Löslichkeit 16,62 und Nr. 96: Temperatur 16,63°, Löslichkeit 27,68°; mit den Gleichungen (4) und (5) berechnet man resp. 16,56° und 27,55; beide Beobachtungen sind also etwas zu gross. Die Differenz würde aber verschwinden, wenn man einen Fehler in der Temperaturbestimmung von 0,1° annimmt. Zum Schluss theile ich hier noch zwei Bestimmungen mit nach der dritten Methode, welche für Salpeter noch besser als für Kaliumsulfat angewendet werden kann, da die beiden Linien *ao* und *bo* (Taf. II. Fig. 6) einen grösseren Winkel mit einander machen und daher eine schärfere Bestimmung des Punktes *o* ermöglichen.

Bei dem ersten dieser Versuche befanden sich im Reservoir *cd* (Taf. II. Fig.) 4,786 Grm. Salpeter und 21,405 Grm. Wasser oder 22,36 auf 100; diese nahmen zusammen den folgenden Raum ein:

Tabelle XIV.

4,786 Grm. Kaliumnitrat in 21,405 Grm. Wasser.

Temp.	Volummischung.	Zunahme f. 1° in mm³.	Temp.	Volumlösung.	Zunahme f. 1° in mm³.
9,38	23,297		13,51	23,304	
		— 4,1			+ 8,0
11,43	23,2885		15,51	23,320	
					+ 8,5
			20,10	23,359	

Man sieht, dass das Volumen bei Erhöhung der Temperatur anfangs abnimmt, so lange sich noch fester Salpeter im Reservoir befindet; sobald aber alles gelöst ist, wächst das Volumen erheblich. Die Sättigungstemperatur, welche also zwischen 11,43° und 13,51° liegen muss, findet man leicht auf 11,62°. Nach den Beobachtungen der ersten und zweiten Methode muss sie bei 11,59° liegen. Die Differenz 0,03° fällt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Bei einem zweiten Versuche nach dieser Methode waren im Reservoir 7,031 Grm. Salpeter und 12,758. Grm. Wasser oder 55,90 auf 100. Die beobachteten Volumina sind:

Tabelle XV.

7,031 Grm. Kaliumnitrat in 12,758 Grm. Wasser.

Temp.	Volum-mischung.	Zunahme f. 1° in mm³.	Temp.	Volum-lösung.	Zunahme f. 1° in mm³.
29,20	15,6873		37,05	15,7027	
		0,52			8,4
31,30	15,6884		38,22	15,7125	
		0,97			
34,30	15,6913				
		1,2			
35,58	15,6928				

Mit diesen Zahlen findet man als Temperatur der Sättigung 35,90°; nach den Beobachtungen der ersten und zweiten Methode müsste diese Temperatur 35,82° sein. Diese vollständige Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der drei Untersuchungsmethoden beweist also, dass auch die Löslichkeit des Salpeters unabhängig ist von dem Ueberschusse des Salzes.

Sneek, im Mai 1884.

Der Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen;

von

Woldemar de la Croix.

Von den Fragen, welche die „Studien zur chemischen Dynamik von Dr. Wilh. Ostwald“[1]) zur experimentellen Untersuchung anregen, wählte ich die Frage, in welcher Weise beeinflusst die Verdünnung die Schnelligkeit der Umsetzung von Acetamid durch Säuren. Obgleich in Folge anderer Untersuchungen diese Frage betreffende Voraussetzungen gemacht worden waren, fehlte doch noch die experimentelle Bestätigung derselben. Durch meine Untersuchungen ist diese nun insofern, als es sich um die zwei Säuren, Salzsäure und Schwefelsäure, handelt, beigebracht worden. Unter den Säuren wählte ich deshalb diese beiden, weil sie zu verschiedenen Gruppen gehören, die Salzsäure zu den einbasischen, die Schwefelsäure zu den zweibasischen Säuren, die Schwefelsäure zudem auch noch aus dem Grunde, weil gerade bei ihr bei den Untersuchungen in verschiedenen Concentrationen Interessantes zu erwarten war. Die Temperatur war bei allen Versuchen dieselbe, nahezu 80°. Das Acetamid wandte ich in 2,5 normaler Lösung, das ist 147,5 Grm. oder 2,5 Mol. im Liter, die Säuren in 1,25 normaler Lösung, deren Gehalt auf einige Tausendstel durch Titriren mit Barytwasser und durch gewichtsanalytische Methoden festgestellt war. In jedem Versuche dienten äquivalente Mengen von Säure und Acetamid, und zwar bei den Versuchen in concentrirter Lösung 2 Ccm. 1,25 normaler Säure auf 1 Ccm. 2,5 normales Acetamid. Um diese Mengen recht genau zu messen, mischte ich 10 Ccm. der Acetamidlösung mit 20 Ccm. Säure und konnte so neun Proben zu 3 Ccm. abpipettiren, die eine Versuchsreihe bildeten. Bei den Versuchen grösserer Verdünnung füllte ich

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 1 (1883).

diese 30 Ccm. zuerst auf 50, dann auf 100 und zuletzt auf 500 Ccm. auf, und nahm nach gründlichem Durchschütteln dementsprechend von jeder der Verdünnungen neun Proben zu 5, 10 und 50 Ccm. Die Säuren sind in den vier Versuchsreihen jeder Gruppe demnach in folgenden Concentrationen angewandt worden: in der ersten Reihe im 1,25, in der zweiten im 0,75, in der dritten im 0,375 und in der vierten im 0,075 normalen Zustande.

Im Uebrigen verfuhr ich ganz ebenso, wie Prof. Ostwald. Die Versuche wurden in Probirröhrchen angestellt, die gross genug waren, 10 Ccm. der Untersuchungsflüssigkeit und eine Oelschicht zu fassen. Nur bei der letzten Versuchsreihe von 50 Ccm. wandte ich Kölbchen an, welche gegen 70 Ccm. fassten und an Stelle des Oeles Paraffin, um nach dem Erkalten mit einer Pipette 50 Ccm. von der umgesetzten Flüssigkeit ohne Verunreinigung der Pipette absaugen zu können. Mein Thermostat war mit einem Quecksilberregulator versehen und hielt die Temperatur von circa 80° genügend constant. Leider erfuhr ich bei den Versuchen bei dieser Temperatur und längerer Dauer Verluste sowohl an Thermometern als auch an der Glasvorrichtung innerhalb der Thermostaten, sodass ich fast alle zwei bis drei Wochen den Thermostaten von Neuem montiren musste. Durch das Platzen der Thermometer war ich genöthigt bei einzelnen Reihen einen noch später zu besprechenden Correctionsfaktor anwenden zu müssen, weil die Temperatur bei den Versuchen um ein ganz geringes differirte. Die Zersetzung des Ammoniaksalzes fand im Azotometer mit Anwendung von Bromlauge statt. Bevor ich an die endgiltigen Versuche gehen konnte, galt es noch einige Correctionsgrössen zu bestimmen, da ich die von Prof. Ostwald aufgestellten nicht gebrauchen konnte, weil ich mit verschiedenen Flüssigkeitsvolumen zu arbeiten hatte, und diese auf die Entwickelungsmenge des Stickstoffs im Azotometer durch die verschiedene Absorption desselben von Einfluss sind. Da nun auch das zu den Versuchen dienende Acetamid nicht ganz frei von Ammoniaksalz war, zudem auch die Gegenwart von Acetamid bei Ammoniaksalzen die Menge des entwickelten Stickstoffes

beeinflusst, so suchte ich einen gemeinsamen Correctionsfaktor für alle diese Fehlerquellen aufzufinden, was mir auf folgende Weise gelang. Ich setzte fest, dass bei allen Versuchen 75 Ccm. Untersuchungsflüssigkeit und 20 Ccm. Bromlauge sich im Zersetzungsgefäss des Azotometers befinden müssen; war die zur Zersetzung angewandte Flüssigkeit eine geringere, so wurde sie zu 75 Ccm. aufgefüllt. Nun nahm ich verschiedene Mengen 0,1 normaler Chlorammoniumlösung und fügte dem entsprechend so viel 0,1 normaler Acetamidlösungen hinzu, sodass die in der Flüssigkeit enthaltene Stickstoffmenge immer dieselbe war und zwar immer 35 Mgrm., wie bei allen übrigen Versuchen, betrug. Es ergaben sich als Mittel dreier und mehrerer Versuche folgende Resultate:

				Mittel.	Ber.
20 Ccm. Acetamidlösung	+	5 Ccm.	Chlorammoniumlösg.	6,63	6,60
15 „ „	+	10 „	„	13,20	13,20
10 „ „	+	15 „	„	19,67	19,81
5 „ „	+	20 „	„	26,33	26,41

Unter Ber. stehen die der Salmiakmenge entsprechenden Bruchtheile von 33,01 Stickstoff, welche aus 25 Ccm. 0,1 normaler Salmiaklösung unter denselben Bedingungen im Mittel entwickelt wurden. Die Differenz ist nun die Correctionsgrösse, deren Unregelmässigkeit auf Rechnung der Complication der zusammenwirkenden Fehlerquellen zu stellen ist. Durch Interpolation fand ich nun für jedes Milligramm entwickelten Stickstoffes die entsprechende Correctur.

Ausserdem suchte ich den Fehler an der Zeit zu bestimmen, welcher durch das allmähliche Erwärmen der Gläschen sammt Inhalt im Thermostaten auf die Temperatur von 80° und darauf durch das allmähliche Erkalten derselben auf die Zimmertemperatur entstehen muss. Denn diese beiden Einflüsse, obgleich sie in entgegengesetztem Sinne auf das Resultat einwirken, heben sich doch nicht ganz auf, wie es die Versuche bewiesen. Ich setzte nämlich mehrere Probirröhrchen mit 3 Ccm. Flüssigkeitsmenge, in welcher 1 Ccm. normalen Acetamids enthalten war, unter denselben Bedingungen, wie sie bei allen Versuchen beobachtet wurden, 15 Minuten derselben Temperatur aus, indem ich die eine

Hälfte der Versuche ohne Unterbrechung im Thermostaten beliess, die andere aber alle 5 Minuten heraus nahm, sie abkühlte und wiederum in den Thermostaten einsetzte. Dadurch erhielt ich zwei Reihen von Werthen und zwar als Mittel einer jeden:

	Mittel.	Corr.
	$y = 14{,}91$	14,86
und	$y_1 = 14{,}26$	14,14

wo y das Mittel der Versuche bildet, die ohne Unterbrechung, y_1 derjenigen, welche mit Unterbrechung angestellt werden. Die Gleichung[1]):

$$\frac{y}{a-y} = ct,$$

welche den Ausdruck für der Verlauf des untersuchten Vorganges in der Zeit bildet, lautet dann für meine beiden Untersuchungen:

$$\frac{y}{a-y} = c.(t+\Delta) \text{ und } \frac{y_1}{a-y_1} = c.(t+3\Delta),$$

woraus ich dann leicht Δ berechnen konnte, welches die Correctur an der Zeit ist für Versuche, die bei einmaligem Erwärmen und Erkalten angestellt wurden. Ich fand $\Delta = -0{,}611$ Minuten. Diese Correctur ist in der Zeitangabe der späteren Tabellen schon enthalten. Eine gleiche Correctur gilt nahezu für alle Verdünnungen, weil bei diesen auch die zu erwärmenden Volumina den Verdünnungen entsprechend verschieden sind.

Ausser diesen Correcturen musste ich noch bei einigen Reihen eine anbringen, die durch die etwas niedrigere Temperatur, bei denen die Versuche angestellt wurden, bedingt ist. Dazu wiederholte ich eine Reihe von Versuchen, die ich bei der ersten Temperatur angestellt hatte, auch bei der vom Thermostaten bei den letzten Versuchen eingehaltenen und kam zu folgenden Resultaten:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 24.

Bei niederer Temperatur.				Bei höherer Temperatur.		
Minuten.			Mittel.			Mittel.
10	6,90	6,91	6,91	7,00	6,86	6,93
15	9,03	9,16	9,10	9,13	9,14	9,14
38	14,80	14,87	14,84	14,96	14,86	14,91
40	15,16	15,25	15,21	15,26	15,15	15,21
55	16,93	17,09	17,01	17,15	17,03	17,09
90	19,70	19,76	19,73	19,88	19,80	19,84
150	22,34	—	22,34	22,34	22,28	22,31
			105,14			105,43

$\frac{105,43}{105,14} = 1,0028$ ist der Multiplicationsfaktor für die Reihen, welche bei der anfänglichen Temperatur angestellt wurden, die, wie man sieht, um ein geringes niedriger als die spätere ist. Es sind das die Reihen in Tab. I, II, III, VI.

In den folgenden Tabellen habe ich nun die Versuchsresultate zusammengestellt sowohl mit Anbringung der Correctur an der Zeit, als auch der erwähnten Correctur an den Mittelzahlen.

Tab. I.

Salzsäure 1,25 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten						Mittel.	Corr.
3,39	5,00	4,90	4,82	—	—	4,91	4,90
6,39	8,46	8,36	8,40	—	—	8,41	8,41
9,39	11,68	—	11,34	—	—	11,51	11,53
14,39	14,79	14,82	14,77	15,08	15,06	14,91	14,99
15,39	15,40	15,11	15,33	—	—	15,28	15,36
16,39	16,41	15,74	16,09	15,50	—	15,94	16,05
19,39	17,58	17,18	17,24	—	—	17,33	17,47
29,39	20,50	—	20,67	—	—	20,59	20,78
49,39	24,97	24,72	24,67	—	—	24,79	24,95

Tab. II.

Salzsäure 0,75 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten.				Mittel.	Corr.
3,39	3,62	3,66	—	3,64	3,63
14,39	11,92	11,32	11,62	11,62	11,64
19,39	13,47	13,93	14,09	13,83	13,89
22,39	14,89	14,92	—	14,91	14,99
25,39	15,90	15,90	—	15,90	16,01
34,39	18,71	18,72	—	18,71	18,89
49,39	21,37	21,68	—	21,53	21,71
79,39	24,98	25,00	—	24,99	25,15

Tab. III.

Salzsäure 0,375 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten.			Mittel.	Corr.
4,39	2,87	2,62	2,80	2,80
14,39	7,17	7,09	7,13	7,12
29,39	12,08	12,12	12,10	12,12
44,39	15,54	15,43	15,49	15,59
50,89	16,53	16,62	16,58	16,72
56,39	17,43	17,33	17,38	17,52
99,39	21,85	21,86	21,86	22,04
166,39	25,44	25,27	25,36	25,52

Tab. IV.[1])

Salzsäure 0,75 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten.		Corr.
24,39	2,69	2,68
74,39	7,42	7,39
149,39	12,48	12,47
229,39	15,83	15,89
257,39	16,75	16,84
284,39	17,83	17,94
499,39	21,91	22,03

Tab. V.

Schwefelsäure 1,25 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten.			Mittel.	Corr.
4,39	3,95	3,72	3,84	3,82
9,39	6,86	7,00	6,93	6,90
14,39	9,14	9,13	9,14	9,12
37,39	14,86	14,96	14,91	14,95
39,39	15,15	15,26	15,21	15,25
42,39	15,59	—	15,59	15,64
54,39	17,03	17,15	17,09	17,18
89,39	19,80	19,88	19,84	19,98
149,39	22,28	22,34	22,31	22,43

[1]) Den Parallelversuch konnte ich nicht anstellen, da durch Platzen der Glasvorrichtung innerhalb des Thermostaten derselbe unbrauchbar geworden und die Zeit zu beschränkt war, um für diesen einen Versuch einen neuen zu montiren.

Tab. VI.

Schwefelsäure 0,75 normal. N = 33,24. T. 28°.

Minuten.			Mittel.	Corr.
9,39	4,95	4,96	4,96	4,95
19,39	8,10	8,19	8,15	8,15
34,39	11,73	11,80	11,77	11,79
49,39	13,83	13,74	13,79	13,84
64,39	15,29	15,49	15,39	15,47
79,39	16,69	16,51	16,60	16,73
89,39	17,14	17,38	17,26	17,40
149,39	19,88	19,96	19,92	20,12
249,39	22,28	22,48	22,38	22,56

Tab. VII.

Schwefelsäure 0,375 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten.			Mittel.	Corr.
14,39	4,34	4,42	4,38	4,36
29,39	7,26	7,40	7,33	7,30
59,39	11,38	11,39	11,39	11,38
105,39	14,95	14,69	14,82	14,86
119,39	15,67	15,79	15,73	15,78
130,39	16,07	16,32	16,20	16,26
179,39	17,98	18,08	18,03	18,14
300,39	21,01	20,77	20,89	21,02
539,39	23,51	23,20	23,36	23,47

Tab. VIII.

Schwefelsäure 0,075 normal. N = 33,24. T. 80°.

Minuten.			Mittel.	Corr.
79,39	4,87	4,72	4,80	4,78
149,39	8,04	7,92	7,98	7,96
250,39	11,04	10,88	10,96	10,95
479,39	15,50	15,48	15,49	15,54
539,39	16,13	16,25	16,19	16,25
599,39	16,88	17,01	16,95	17,04
899,39	19,42	19,55	19,49	19,63
1499,39	22,37	22,36	22,37	22,49
2699,39	25,53	25,59	25,56	25,64

In der beigefügten Tafel III ist der Verlauf der Umsetzung der beiden Säuren in ihren vier Verdünnungen graphisch dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen, die gebildeten Ammoniakmengen als Ordinaten eingetragen sind. Jeder

Punkt entspricht einer Bestimmung und zwar entsprechen die schwarzen mit römischen Ziffern den Bestimmungen bei der Salzsäure, die mit einem Kreise umgebenen mit arabischen Ziffern denen der Schwefelsäure. Die Curven gehen alle durch einen Punkt, welcher der halben Umsetzung der gesammten Amidmenge entspricht. Die Bestimmungen dieses Zeitmomentes geschah vermittelst der bekannten Interpolationsformel[1]):

$$t = t_1 \frac{(y-y_2)(y-y_3)}{(y_1-y_2)(y_1-y_3)} + t_2 \frac{(y-y_1)(y-y_3)}{(y_2-y_1)(y_2-y_3)} + t_3 \frac{(y-y_1)(y-y_2)}{(y_3-y_1)(y_3-y_2)}.$$

Die so gefundenen Zeitmomente der halben Umsetzung in Minuten sind folgende:

Tab. IX.

	1,25 normal.	0,75 normal.	0,375 normal.	0,075 normal.
Salzsäure	17,45	27,22	50,25	251,19
Schwefelsäure	50,00	76,17	138,98	546,45

Dividirt man nun in Tab. I—VIII die Zeiten durch die entsprechenden Zeiten der Tab. IX, so werden die Curven auf den gleichen Maassstab bezogen und können dann dieselben am leichtesten unter einander verglichen werden. Die folgende Tabelle, auf die sich die Tafel gründet, ist durch die eben angegebene Rechnung gefunden worden.

Tab. X.

1. Salzsäure.

1,25 normal		0,75 normal		0,375 normal		0,075 normal	
80° $t = 17,45$		80° $t = 27,22$		80° $t = 50,25$		80° $t = 251,19$	
0,194	4,90	0,125	3,63	0,087	2,80	0,103	2,68
0,366	8,41	0,529	11,64	0,284	7,12	0,296	7,39
0,537	11,53	0,712	13,89	0,585	12,12	0,595	12,47
0,825	14,99	0,822	14,99	0,882	15,59	0,913	15,89
0,882	15,36	0,933	16,01	1,012	16,72	1,025	16,84
0,939	16,05	1,263	18,89	1,122	17,52	1,132	17,94
1,111	17,47	1,814	21,71	1,977	22,04	1,988	22,08
1,684	20,78	2,916	25,15	3,311	25,52		
2,830	24,95						

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 25.

2. Schwefelsäure.

1,25 normal		0,75 normal		0,375 normal		0,075 normal	
80°	$t = 50$	80°	$t = 76{,}17$	80°	$t = 138{,}98$	80°	$t = 546{,}45$
0,088	3,82	0,123	4,95	0,103	4,36	0,145	4,78
0,188	6,90	0,254	8,15	0,211	7,30	0,273	7,96
0,288	9,12	0,451	11,79	0,427	11,38	0,456	10,95
0,748	14,95	0,648	13,84	0,758	14,86	0,877	15,54
0,788	15,25	0,845	15,47	0,859	15,78	0,987	16,25
0,849	15,64	1,042	16,73	0,939	16,26	1,097	17,04
1,089	17,18	1,173	17,40	1,293	18,14	1,646	19,63
1,789	19,98	1,960	20,12	2,161	21,02	2,744	22,49
2,989	22,48	3,274	22,56	3,881	23,47	4,939	25,64

Aus der Tafel, auf der ich auch die Normalcurve gezogen habe, entsprechend dem Ausdruck $\frac{y}{33{,}24 - y} = f$, ersieht man, dass die vier Reihen der Salzsäure sehr nahe der Normalcurve zu liegen kommen, indem die Curve der Reihe III innerhalb der Versuchsfehler mit derselben zusammenfällt, in den Curven der Reihen I und II dagegen eine ganz geringe Beschleunigung sich ausspricht. Letztere Erscheinung ist schon durch Prof. Ostwald für Salzsäure im normalen Zustande beobachtet worden und wurde diese Erscheinung durch die Gegenwart des neutralen Ammoniaksalzes erklärt. Weshalb die grössere Verdünnung diese Erscheinung aufhebt, kann ich nicht erklären[1]); übrigens sind die Unterschiede im Laufe der Curven so gering, dass möglicher Weise sie auf Versuchsfehler beruhen.

Ein ganz anderes Bild bieten die Curven der Schwefelsäurereihen dar. Bei ihnen zeigt sich deutlich, den Salzsäurecurven gegenüber, ein verzögerndes Moment, indem die Curven bis zur Hälfte der Umsetzung oberhalb der Normalcure, dann aber bedeutend unterhalb derselben liegen. Diese durch die Bildung von sauren Salzen erklärte Erscheinung findet auch innerhalb der Curven der Schwefelsäure ihren Ausdruck, da dort das Wasser, indem es die Bildung von

---

[1]) Es liegt daran, dass die beschleunigende Wirkung durch die Verdünnung vermindert resp. aufgehoben wird, wie dies meine älteren Versuche mit Calciumoxalat gezeigt haben. Ostwald.

sauren Salzen verhindert, bei der Reihe der am wenigsten concentrirten Säuren eine geringere Verzögerung hervorruft, als sie bei den concentrirten Säuren sich zeigt.

Alle diese Ergebnisse, die sich aus der graphischen Darstellung folgern lassen, können auch durch Rechnung gefunden werden, indem man die entsprechenden Werthe der Normalcurve berechnet und die Zahlenwerthe mit einander vergleicht. Die folgende Tabelle ist die Zusammenstellung dieser Werthe, wo unter f die aus der Gleichung der Normalcurve $f = \frac{y}{33{,}24 - y}$ heraus gerechneten Werthe stehen.

Tab. XI.

1. Salzsäure.

1,25 normal		0,75 normal	
t = 0,194	f = 0,173	t = 0,125	f = 0,123
0,366	0,339	0,529	0,539
0,537	0,531	0,712	0,717
0,825	0,810	0,822	0,821
0,882	0,859	0,933	0,920
0,939	0,934	1,263	1,316
1,111	1,108	1,814	1,886
1,684	1,667	2,916	3,109
2,330	2,996		

0,375 normal		0,075 normal	
t = 0,087	f = 0,092	t = 0,103	f = 0,088
0,284	0,273	0,296	0,286
0,585	0,574	0,595	0,600
0,882	0,883	0,913	0,916
1,012	1,012	1,025	1,027
1,122	1,117	1,132	1,173
1,977	1,968	1,988	1,965
3,311	3,305		

2. Schwefelsäure.

1,25 normal		0,75 normal	
t = 0,088	f = 0,130	t = 0,123	f = 0,175
0,188	0,262	0,254	0,325
0,288	0,378	0,451	0,550
0,748	0,817	0,648	0,713
0,788	0,848	0,845	0,871

1,25 normal		0,75 normal	
t = 0,849	f = 0,889	t = 1,042	f = 1,013
1,089	1,070	1,173	1,099
1,789	1,507	1,960	1,533
2,989	2,075	3,274	2,112

0,375 normal		0,075 normal	
t = 0,103	f = 0,151	t = 0,145	f = 0,168
0,211	0,281	0,273	0,315
0,427	0,521	0,456	0,491
0,758	0,809	0,877	0,878
0,859	0,904	0,987	0,957
0,939	0,957	1,097	1,052
1,293	1,201	1,646	1,442
2,161	1,720	2,744	2,092
3,881	2,402	4,939	3,374

Um nun Zahlenwerthe für die relative Geschwindigkeit der Umsetzung bei den Verdünnungen untereinander zu erhalten, nahm ich den Zahlenwerth für die Zeit der halben Umsetzung bei der grössten Concentration und dividirte ihn durch die der übrigen Concentrationen und fand da die Zahlen:

Tab. XII.

Für 1,25 normale Salzsäure		1,25
„ 0,75	„ „	0,8018
„ 0,375	„ „	0,4341
„ 0,075	„ „	0,08684
Für 1,25 normale Schwefelsäure		1,25
„ 0,75	„ „	0,8179
„ 0,375	„ „	0,4497
„ 0,075	„ „	0,1144

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die Schnelligkeit der Umsetzung nicht ganz proportional mit der Concentration zunimmt, sondern geringer, was besonders von der Schwefelsäure gilt. Die relative Geschwindigkeit der Schwefelsäure der Salzsäure = 1 gegenüber bei den vier Concentrationen stellt sich wie folgt:

Tab. XIII.

	1,25 normal	0,75 normal	0,375 normal	0,075 normal
HCl =	1	1	1	1
H_2SO_4 =	0,349	0,35736	0,36156	0,459676

Die vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga unter Leitung des Herrn Prof. W. Ostwald ausgeführt.

Riga, Mai 1884.

Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure und Carbonaten[1]);

von

Prof. Dr. R. Baur (Blaubeuren).

Der unten näher beschriebene neue Apparat (s. Fig.) zeichnet sich vor allen seither gebräuchlichen zunächst durch die grosse Einfachheit, Handlichkeit und Uebersichtlichkeit seiner Construction aus.

Abgesehen von der bequemen Einrichtung des Gasentwicklers ist derselbe auch durch die Art der Gasmessung vermittelst zweier concentrischer Flüssigkeiten characterisirt. Diese letzteren, aus einer für Kohlensäure möglichst unzugänglichen Lösung bestehend, ermöglichen in ihrer gegenseitigen, vier Menisken bildenden Stellung, eine ganz ungewöhnlich scharfe, absolut untrügliche Ablesung; sie gestatten ferner, durch Ablaufenlassen der äusseren Säule und vermöge des hierbei entstehenden mehr oder weniger luftverdünnten Raumes, die im Entwickler absorbirte Kohlensäure so wegzusaugen, dass für technische Bestimmungen der ohnehin sehr zweifelhafte Absorptionscoëfficient (wie auch die Tension) recht gut vernachlässigt werden kann.

Als weiterer Vortheil dieses Arrangements ergiebt sich, dass im Inneren des Apparates ein rascher Temperaturwechsel unmöglich stattfinden kann, sofern die äussere Flüssigkeitssäule die innere Gasmessröhre stets als schützender Mantel umgiebt. Hierdurch werden die vielen Temperaturcorrectionen gleichfalls eingeschränkt.

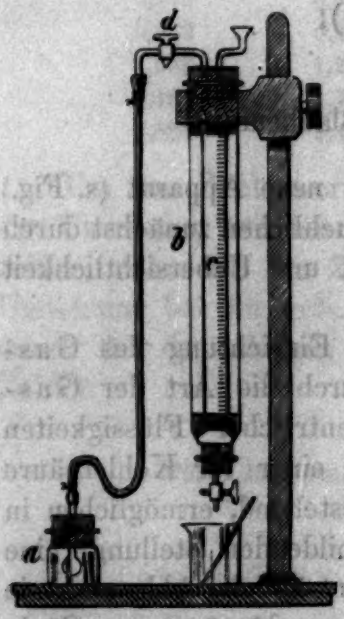
---

[1]) Durch deutsches Reichspatent No. 27498 geschützt.

Der Apparat kann demnach mit vollstem Rechte als der bequemste, fehlerfreieste und am raschesten arbeitende angesehen und für die Ausführung technischer Bestimmungen vor allen übrigen empfohlen werden.

Beschreibung des Apparates (s. Figur).

Der Apparat besteht zunächst aus dem Entwickler *a* und dem Gasmesser *b*. Der erstere mit seinem eigenthümlichen Kugelrohr nimmt die zur Untersuchung vorliegende Substanz und (im Kugelrohr) die zur Zersetzung dienende Säure auf; das in *a* freigewordene Gas geht durch den Kautschukschlauch und den Dreiweghahn *d* nach dem Gasmesser, d. h. in die unten offene calibrirte Messröhre *c*, welche in einen Glasmantel eingefügt und mit einer Sperrflüssigkeit versehen ist.



Die letztere kann in dem Apparat *b* beliebig circuliren, durch den unteren Glashahn abgelassen und vermittelst des Trichters wieder zurückgegossen werden. Der Dreiweghahn ist so durchbohrt, dass man die Communikation im Apparat selbst, ganz oder theilweise, sowie auch diejenige mit der äusseren Luft ebenso herstellen oder aufheben kann. Zur Aufnahme der abgelaufenen Flüssigkeit dient das Untersatzgefäss mit Thermometer.

Vor den Versuchen wird der Apparat zunächst auf luftdichten Schluss geprüft, indem man bei offenem Dreiweghahn (so dass also die Luft im Apparat mit der äusseren in Verbindung steht) die Kugelröhre mit dem etwas angefeuchteten Kautschukpfropf fest in das Entwicklungsgefäss *a* eindreht; sodann den Gasmesser mit der Sperrflüssigkeit bis 0° füllt und nach ein paar Secunden den Dreiweghahn in diejenige Stelle dreht, wo er die Verbindung

im Apparate nach rechts und links herstellt, nach aussen abschliesst. Lässt man jetzt durch Oeffnen des Ablaufhahnes etwa 30 Ccm. Flüssigkeit ablaufen, so muss die innere Flüssigkeitssäule, welche anfänglich etwas sinkt, nach kurzer Zeit ruhig stehen bleiben.

Das dem Apparate beigegebene gute Kautschukmaterial wird selten eine Undichtheit aufkommen lassen, vorausgesetzt, dass der Stopfen gut eingedreht ist (wobei man ihn stets ein wenig anfeuchtet), und der Schlauch nicht etwa durch Kälte oder Aufschlitzen ruinirt wurde. Vom guten Schlusse der Hähne überzeugt man sich dadurch, dass dieselben immer etwas eingefettet, an der Reibungsfläche vollkommen durchsichtig sind.

Das Messrohr *c* hat an seinem unteren Ende einen Korkfuss, vermöge dessen es genau in der Achse des Apparates festgehalten und ferner namentlich erreicht wird, dass die Sperrflüssigkeit beim Ablassen nicht zunächst aus dem Gasmessrohr, sondern aus dem Gasmantel sich absaugt. Hat man nun den Apparat, wie vorhin bemerkt, mit Flüssigkeit gefüllt und öffnet bei geschlossenem Dreiweghahn und Entwickler den unteren Hahn kurze Zeit, so sinkt natürlich die äussere Flüssigkeitssäule, die innere bleibt nach wieder geschlossenem Hahn bald ruhig stehen. Hierdurch wird zwischen Gasmessrohr und Entwickler ein nach Maassgabe der Niveau-Unterschiede mehr oder weniger luftverdünnter Raum erzeugt, von welchem man bei der Analyse selbst insofern profitirt, als sich aus der in *a* befindlichen Flüssigkeit, welche etwas Kohlensäure absorbirt, also für das Messrohr verloren ginge, diese letztere einfach durch Sinkenlassen der äusseren Flüssigkeitssäule (Oeffnen des unteren Hahnes) absaugen lässt, so dass man, ohne grosse Fehler zu begehen, den sog. Absorptionscoëfficienten ganz umgehen kann. Wird durch Aufgiessen von Sperrflüssigkeit bei geschlossenem Dreiweghahn das äussere Flüssigkeitsniveau gehoben, so findet eine (womöglich zu vermeidende) Compression im Apparate statt. Stellt man bei gleichem Stand der Hähne durch Aufgiessen oder Ablassen von Flüssigkeit die beiden Niveaus gleich ein, was ausserordent-

lich scharf geschehen kann, so ist vollkommenes atmosphärisches Gleichgewicht innerhalb und ausserhalb des Apparates hergestellt, wie auch dann, wenn bei offenem Dreiweghahn Sperrflüssigkeit aufgegossen oder abgelassen wird, und nun beide Niveaus ganz gleichmässig mit einander steigen oder fallen.

Die Analyse selbst wird z. B. für Marmor folgendermaassen ausgeführt: Aushängen des Dreiweghahns, sodann Fällen des Messapparates mit der Sperrflüssigkeit bis 0°, Abwiegen von 200 Mgrm. gepulvertem Marmor und Einbringen desselben in die Flasche *a*. Füllen des Kugelrohres in *a* mit so viel Säure, dass beim Vertikalstellen nichts auslaufen kann. Schliessen des Entwicklers durch festes Eintreiben des leicht benetzten Kautschukpfropfes.

Einsetzen des Dreiweghahnes, so dass die Communikation nach innen und aussen für ein paar Augenblicke noch offen ist. Sodann Abschluss der Communikation nach Aussen durch Drehung des Hahnes. Der Apparat muss also jetzt nach innen ganz offen, nach aussen ganz geschlossen sein. Nunmehr

Neigung des Entwicklers und Ausfliessen der Säure auf die Substanz: Kohlensäureentwickelung und hierdurch starkes Sinken der inneren Flüssigkeitssäule. Jetzt wird, um keinen unnöthigen Druck im Apparate entstehen zu lassen, der Ablaufhahn so weit geöffnet, dass die innere und äussere Saule gleichmässig sinken. Nimmt die Gasentwickelung, resp. das Sinken der inneren Säule ab, so schüttelt man den Entwickler leicht um, indem man ihn immer an seiner Filzumhüllung anfasst und lässt, wenn die Entwickelung aufzuhören scheint, die äussere Säule durch abermaliges Oeffnen des Ablaufhahnes zeitweilig um 5—10 Ccm. unter die innere heruntergehen (Absaugen des Gases aus *a*). Nach kurzer Zeit wird aus dem Ablaufgefäss durch den Trichter so viel Sperrflüssigkeit in den Apparat wieder zurückgegossen, bis beide Niveaus gleich stehen. Nunmehr darf sich keine Gaszunahme mehr im Messrohr *c* zeigen, wenn die Zersetzung beendet sein soll; andernfalls lässt man wieder etwas Flüssigkeit ablaufen, giesst wieder auf etc. etc.

Jetzt wird, nachdem definitiv und haarscharf nivellirt, d. h. das atmosphärische Gleichgewicht nach allen Seiten hergestellt ist, abgelesen. Gefunden: 48,8 Ccm. Kohlensäure. Bei einem mittleren Barometerstande z. B. von 717° und 15° entspricht jeder Ccm. Kohlensäure = 4 Mgrm. kohlensaurem Kalk, also 48,8 . 4 = 195,2 Mgrm. kohlensaurem Kalk in 200. Das wären also in 100 = $\frac{195,2}{2}$ = 97,6%.

Um nun jede Rechnung hier zu vermeiden, wiegt man einfach soviel Substanz ab, dass die Ccm. Kohlensäure geradezu die Procente an reinem kohlensaurem Kalk sofort angeben; im vorliegenden Falle wären das 400 Mgrm. Marmor. Da aber für dieses Quantum Marmor der Apparat etwas zu klein ist, also grösser und damit unhandlicher werden müsste, so sind 200 Mgrm. (die Hälfte) genommen worden, und man hat nun die erhaltenen 48,8 Ccm. blos zu verdoppeln, um augenblicklich das richtige procentuale Ergebniss an gefundenem kohlensaurem Kalk in dem betreffenden Marmor, nämlich (wie oben schon gezeigt) — 97,6% zu bekommen.

Bei Mergeln etc., welche weniger Carbonate enthalten, wird man für die angegebenen Temperatur- und Barometerstände immer 400 Mgrm., vielleicht sogar das Doppelte im Interesse einer bequemeren und genaueren Wägung etc. an Substanz nehmen; die erhaltenen Ccm. Kohlensäure sind dann, wie gesagt, die einfachen oder doppelten Procente kohlensauren Kalkes im untersuchten Material.

Andere Barometer- und Thermometerstände verlangen eine durch Rechnung leicht zu findende Abänderung der Substanzenmenge. Für die Genauigkeit der hierher gehörigen technischen Analysen sind meines Erachtens an einem Orte nur zwei Temperaturen, allenfalls 15° und 20° neben dem mittleren Ortsbarometerstande zu Grunde zu legen, wobei aber vorausgesetzt ist, dass der Apparat und namentlich auch die Sperrflüssigkeit stets an einem möglichst gleichmässig temperirten Orte aufbewahrt sei.

Zur Frage nach der chemischen Constitution des Anthrachinons;

von

Ernst von Meyer.

In einem kleinen Aufsatze[1]) habe ich vor Kurzem die Frage nach der chemischen Constitution des Anthrachinons, Anthracens und zugehöriger Körper behandelt. Die nahen Beziehungen des Anthrachinons und seiner Abkömmlinge zu der Phtalsäure, resp. den Phtaleïnen, hatten mich zu der Ansicht geführt, das Anthrachinon sei Ortho-Phenylenphtalid: $C_6H_4\begin{cases}CO\\C(C_6H_4)\end{cases}O$.

Als Argumente, welche zu Gunsten dieser Annahme sprechen, wurden geltend gemacht: die Entstehung von Derivaten des Anthrachinons aus Phtaleïnen, ferner des letzteren Verhalten gegen Reductionsmittel (Bildung von Oxanthranol, Anthranol etc.), überhaupt die thatsächlich vorhandene Ungleichheit der Functionen beider Sauerstoffatome, sowie beider Phenylene des Anthrachinons. Die sonst allgemein adoptirte Formel des Anthrachinons: $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4$ lässt diese Ungleichwerthigkeit nicht hervortreten.

Kurz nach dem Erscheinen des genannten Aufsatzes wurden Bedenken gegen die darin geäusserten Anschauungen von Hrn. V. Meyer[2]) und von Hrn. Liebermann[3]) erhoben.

Die von Letzterem angeführten Argumente sind von weit geringerem Gewichte, als die von der anderen Seite geltend gemachten. — Der durch die bisherigen Erfahrungen gestützte Satz, dass „ein Kohlenstoffatom nicht zweimal mit demselben Benzolkern gebunden“ oder, mit anderen Worten, dass zweiwerthiges Phenylen nicht mit einem Atom Kohlenstoff verbunden sein kann, darf doch nicht als Axiom gelten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 139.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **17**, 818.

[3]) Das. S. 888 Anmerkung.

Man denke an den ähnlichen, früher aufgestellten Lehrsatz, dass zwei Hydroxyle nicht mit einem Atom Kohlenstoff in Verbindung treten können; jetzt wird derselbe längst nicht mehr in seiner Einseitigkeit aufrecht erhalten. Wenn zweiwerthige Radicale, wie Methylen, Aethyliden etc. zwei At. Wasserstoff des Methyls der Essigsäure unter Bildung von Acryl-, Crotonsäure etc. zu vertreten vermögen, so ist kein Grund vorhanden, warum nicht auch Phenylen ähnliche Functionen ausüben sollte.

Um zu zeigen, dass, entgegen der Meinung des Herrn Liebermann, einige Thatsachen mit Zugrundelegung meiner Ansicht besser erklärt werden, als mittelst der „bisher üblichen Formeln", brauche ich nur auf die Entstehung von Derivaten des Anthrachinons aus Phtaleïnen und auf das Verhalten des letzteren gegen Reductionsmittel hinzuweisen (vergl. S. 141 ff. dieses Bandes).

Die von Hrn. Liebermann angeführten Bildungsweisen des Anthracens und Dimethylanthracenhydrürs vermag ich nicht als schwer wiegende Argumente gegen meine Ansicht anzuerkennen, da bei den mit Aluminiumchlorid vollzogenen Reactionen intramoleculare Umsetzungen so häufig vorkommen, dass solche auch hier nicht ausgeschlossen sind.[1])

Dem „Beweis von v. Pechmann (Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2126), dass beide Benzolkerne des Anthrachinons Phtalsäureresten angehören", kann ich ebenfalls solche Kraft nicht beimessen, weil die in Frage stehende Brombenzoylbenzoësäure noch keineswegs genau genug untersucht ist, um über ihre chemische Constitution oder gar über ihre Zersetzung mit Schwefelsäure eine bestimmte Ansicht aufstellen und begründen zu können.

Herr V. Meyer[2]) hat seine wichtige Reaction: Einwirkung von Hydroxylamin auf Carbonylverbindungen, auch auf

---

[1]) Man denke an die Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid (Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2279), an die Beobachtungen von Anschütz (das. 17, 1089) über die Bildung von Tetraphenyläthan: Fälle, wo „Atomverschiebungen" in überraschender Weise vorkommen.

[2]) A. a. O.

Phtalid und Diphenylphtalid angewandt, auf Körper, welche dem Anthrachinon, wenn dieses wirklich Phenylenphtalid ist, sehr nahe stehen. Während Anthrachinon, mit salzsaurem Hydroxylamin erhitzt, eins seiner Sauerstoffatome gegen Oxyimid (NOH) austauscht, vermögen das Phtalid und das Diphenylphtalid mit jenem nicht in Wechselwirkung zu treten. Der daraus gezogene Schluss, dass das dem Diphenylphtalid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O$ analog constituirte Phenylenphtalid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\C(C_6H_4)''\end{matrix}\right\}O$ sich diesem gleich verhalten werde, dass demnach letzteres mit dem Anthrachinon nicht identisch sein könne, drängt sich von selbst auf. Ich stehe nicht an, auszusprechen, dass durch diese Argumentation meine Annahme, Anthrachinon sei Phenylenphtalid, erschüttert ist.

Zur Zeit, als mir die obige Mittheilung des Hrn. V. Meyer bekannt wurde, hatte ich Versuche in gleicher Richtung, wie er, begonnen. Nachdem die Frage, wie sich Hydroxylamin zu Diphenylphtalid verhalte, erledigt war, habe ich die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Oxanthranol und Aethyloxanthranol geprüft. Von der Annahme ausgehend, dass Anthrachinon Phenylenphtalid sei, wird man die Constitution des Oxanthranols durch die Formel: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(OH)\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O$, die des Aethyloxanthranols durch das Symbol:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)(OH)\\C(C_6H_4)\end{matrix}\right\}O$$

ausdrücken. Hydroxylamin kann nach bisherigen Erfahrungen mit so constituirten Verbindungen nicht in Wechselwirkung treten, wohl aber erscheint letztere möglich, wenn man die genannten Körper aus dem Anthrachinon, als dem Diphenylendiketon, entstehen lässt, also ihre Constitution durch folgende Symbole ausdrückt:

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4}_{\text{Oxanthranol}} \qquad \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)(OH)\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4}_{\text{Aethyloxanthranol}}.$$

Beide Verbindungen wurden in alkoholischer Lösung mit

salzsaurem Hydroxylamin (und einigen Tropfen Salzsäure) 2—3 Stdn. lang auf 160°—170° erhitzt. — Auf das Oxanthranol übt Hydroxylamin wesentlich oxydirende Wirkung: neben Salmiak wird Anthrachinon gebildet, von welchem ein Theil in die von Goldschmidt dargestellte Oxyimidoverbindung übergeht.

Das Aethyloxanthranol erfährt, in obiger Weise behandelt, ebenfalls Zersetzung; das in Alkohol leicht lösliche, rothbraun gefärbte Produkt, welches, auch nach Beseitigung eines darin schwer löslichen Körpers, nicht völlig rein zu gewinnen war, enthält muthmaasslich die aus dem Aethyloxanthranol hervorgehende Oxyimidverbindung (in dem Produkte wurden 5 pCt. Stickst. gefunden, die Verbindung: $C_6H_4\begin{vmatrix} C(C_2H_5)(OH) \\ C(NOH)'' \end{vmatrix}O$ enthält 6,1 pCt. N). Durch Kochen mit Salzsäure wird aus diesem Körper Hydroxylamin abgespalten.

Diese Versuche bedürfen natürlich noch der Erweiterung, sie sprechen aber, so unvollständig sie sind, nicht zu Gunsten meiner Ansicht von der Constitution des Anthrachinons.

Leipzig, Juni 1884.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

29.[1])

Im vierten Bande der fünften Auflage seines Lehrbuchs der Chemie S. 32 sagt Berzelius über Erforschung der rationellen Zusammensetzung der organischen Verbindungen Folgendes:

„Der allein richtige Gang für unsere Forschungen besteht darin, dass wir uns auf Bekanntes stützen, um uns auf Unbekanntes zu leiten. Es muss also hier der richtige Weg sein, wenn wir das, was über die Vereini-

[1]) No. 28 der Blumenlesen findet sich Bd. 25, S. 251 ff.

gungsgesetze der Grundstoffe in der anorganischen Natur bekannt ist, bei der Beurtheilung ihrer Verbindungen in der organischen Natur zur Richtschnur nehmen."

„Jede andere Art, weiter zu gehen, giebt der Einbildungskraft freies Spiel, welche in ihrer individuellen Mannichfaltigkeit immer bereit ist, neue Luftschlösser zu bilden. Dadurch geschieht es, dass unzählige Ansichten aufgestellt, und auf mannichfaltige Weise variirt werden. Keiner folgt derselben Richtschnur, die Meinungen kreuzen sich einander nach allen Richtungen, und dieses kann nicht eher aufhören, als bis man allgemein die Richtschnur für unser Urtheil in dieser Beziehung eingesehen haben wird."

Dies hat Berzelius im Jahre 1847, also vor nunmehr 37 Jahren, klar und auch dem Laien verständlich ausgesprochen, und damit die Richtschnur für diejenigen bezeichnet, welche die organische Chemie durch wissenschaftliche Arbeiten zu fördern sich berufen fühlen. Seine Worte sind zumeist unbeachtet geblieben, in den Wind geschlagen. Die Mehrzahl der Chemiker, Kekulé an der Spitze, ist ihren eigenen Weg gegangen, welcher von dem weit abseits liegt, den Berzelius als den sicheren, allein zum Ziele führenden bezeichnet hat. Kekulé ist, wovor Berzelius ernstlich warnt, seiner Einbildungskraft gefolgt und hat, anstatt das gut fundamentirte chemische Lehrgebäude solide auszubauen und zu erweitern, Luftschlösser (Typentheorie, Strukturchemie, Kettentheorie, Benzolkern, chemische Ringe etc.) daneben und zum Theil weitab gestellt, von elegantem bestechendem Aeussern, aber im Innern hohl, öde, leer.

Kekulé bedauert[1]), dass ihm zur Bearbeitung wissenschaftlicher Fragen die exact-wissenschaftlichen Principien fehlen. Er hat die Schuld davon allein sich selbst zuzuschreiben; warum ist er der von Berzelius gegebenen Richtschnur, — vom Bekanntem zum Unbekannten fortzuschreiten, und den Forschungen in der organischen Chemie immer die in der anorganischen Chemie gemachten Erfahrungen zu Grunde zu legen — nicht gefolgt? — Kekulé wollte auf eigenen Füssen stehen, seinen eigenen Weg gehen, nicht als Nachtreter von Berzelius erscheinen, dem er in seiner Ueberhebung mindestens sich gleichstellen zu dürfen vermeinte.[2])

---

[1]) Annalen der Chemie 106, S. 159 (1858).

[2]) Wen erinnert das nicht an den Zwerg auf politischem Gebiete: Eugen Richter, gegenüber dem Riesen Bismarck? — Fort mit

Hat Kekulé von Berzelius nichts wissen wollen, so weiss von diesem Kekulé's Schüler und getreuer Knappe, Ad. Baeyer, wirklich Nichts und damit auch Nichts von den exact wissenschaftlichen Principien der Chemie. Deshalb unfähig, gediegene, solide wissenschaftliche Arbeiten zu machen[1]), hat er den von Kekulé begonnenen Bau luftiger Schlösser durch neue Luftschlösser eigener Erfindung vermehrt und durch barocke Phantasiegebilde erweitert.

Ueber diese und andere Gebilde seiner unreifen Phantasie wird die Geschichte der Chemie zur Tagesordnung übergehen, sie werden später, wie von Manchem schon jetzt geschieht, höchstens als Curiosa genannt werden. Da wir aber in der Gegenwart leben, und da jetzt noch Viele auf Baeyer's Worte und Formelbilder schwören, so halte ich es für zeitgemäss und angemessen, an einem Beispiele, nämlich an der von Baeyer beliebten Bezeichnungsweise theils von ihm selbst wirklich entdeckter, theils fingirter und phantasirter chemischer Verbindungen darzuthun, wie weit derselbe vom rechten Wege abgekommen ist, wie wild und wüste seine chemische Phantasie ist, und wie er ungenirt für seine Einbildungen Worte erfindet, deren Sinn der nüchterne Chemiker aus Berzelius' Schule und Baeyer wohl selbst nicht versteht.

Eine interessante Collection solcher, von Baeyer gebrauchter, meist unverständlicher Namen und Bezeichnungen findet man in reicher Auswahl in der in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1883, sechszehnter Jahrg., S. 2188 ff.) veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Indigogruppe". Man liest da

Seite 2188: *Indogen, eine eigenthümliche Atomgruppe. — Zwei Indogengruppen. — Eigentliche Indigogruppe.*

Seite 2189: *Stabile Form und labile Form des Isatins. — Pseudoisatin. — Pseudoindoxyl. — Benzylidenpseudoindoxyl.*[2]) —

Bismarck! schreit der bescheidene Richter; bei Seite mit dem veralteten Berzelius, meint der eben so bescheidene Kekulé, welcher, um ein biblisches Wort zu gebrauchen, als Chemiker nicht werth ist, diesem die Schuhriemen zu lösen, den er nicht verstanden, dessen Grösse er bis heute nicht begriffen hat.

[1]) Ich unterscheide: Experimente machen, worin Baeyer viel geleistet hat, und an der Hand exact chemischer Principien chemische Gedanken, welche Baeyer ganz fehlen, experimentell zu prüfen.

[2]) Diese sog. Pseudoverbindungen sind zumeist nicht dargestellt, deren Existenz nicht bewiesen, nach Baeyer auch nicht existenzfähig; sie sind Erfindungen der Baeyer'schen Phantasie. Der verständige Chemiker lacht darüber.

Stabilmachung des Pseudoisatins. — Labile Pseudoindoxylsäure. — Aethylpseudoisatin. — Indogenide. — Isonitrosogruppe.

Seite 2190: *Isonitrosopseudoindoxyl. — Nitrosamin des Indoxyls. — Nitrosamin des Aethylindoxyls. — Phenylazoindoxyl.*

Seite 2191: *Isonitrosopseudoindoxyl* oder *Pseudoisatin-α-oxim*, auch *Nitrosoindoxyl. — Aethylindoxylsäure. — Die Bezeichnung α-oxim* (im Worte Pseudoisatin-α-oxim) *bezieht sich auf das erste Kohlenstoffatom vom Stickstoff aus gerechnet.*

Seite 2192: *Isatoxim. — Pseudoisatin-β-oxim. — Pseudoisatin-α-äthyloxim. — α-Kohlenstoff.*

Seite 2193: *Aethylpseudoisatin-α-äthyloxim. — Aethylpseudoisatin.*

Seite 2194: *Acetylisatin, nach der neuen Nomenklatur Acetylpseudoisatin. — Aethylpseudoisatin.*

Seite 2195: *Aethylisatin* oder: *Aether des Lactims der Isatinsäure. — Aethylpseudoisatin* oder: *Lactam der Aethylisatinsäure. — Aethylindoxyl* i. e. *das Lactam der Aethylamidophenylessigsäure. — Aethyloxindol.*

Seite 2196: *Aethylpseudoisatin-β-oxim. — Pseudoisatin-α-äthyloxim. — Das Hydroxylamin tritt an die β-Stellung.* (!! H. K.) [1])

Seite 2197: *Indogenid des Benzaldehyds. — Pseudoisatoxim.*

Seite 2198: *Isonitrosogruppe. — Ketonartiges Carbonyl.*

Seite 2199: *Indogenid des Paranitrobenzaldehyds. — Indogenid der Brenztraubensäure.*

Seite 2200: *β-Indogenid des Aethylpseudoisatins.*

Seite 2201: *Indigogebiet. — Zweiter Aether des Pseudoisatin-α-oxims.*

Seite 2202: *Indigochemie.*

Seite 2203: *Indophenin.*

Seite 2204: *Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist. — Verbindung des α-Kohlenstoffatoms* (!!) *eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoffatom* (!!) *des Pseudoisatins. — Trägheit des im Aethylpseudoisatin enthaltenen α-Sauerstoffatoms.*

Sapienti sat!

---

[1]) Das wagt Baeyer dem chemischen Publikum zu sagen! Solch' metaphysischen Unsinn hört das Gros dieses Publikums geduldig und gläubig an.

Adolf Baeyer, Reformator der chemischen Nomenklatur;

von

H. Kolbe.

Wer die Arbeiten Ad. Baeyer's kennt, oder wer nur meine Blumenlese No. 29 (S. 497) angesehen hat, wird erstaunt sein, zu vernehmen, dass dieser durch Armuth an Ideen ebenso wie durch Reichthum an Geschmacklosigkeit hervorragende Chemiker[1]) sich berufen gefühlt hat, die chemische Nomenklatur zu ändern. Sein neues Nomenklaturprincip findet sich im jüngst erschienenen Hefte der diesjährigen Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft S. 960 ff. dargelegt in einer Abhandlung, welche sich durch Eins wirklich auszeichnet, nämlich durch lobenswerthe, für Baeyer ganz ungewöhnliche Kürze. Sie füllt nur drei Druckseiten.

Aber so kurz dieselbe ist, so ist sie doch nach Form und Inhalt überreich an chemischen Ungeheuerlichkeiten.

Baeyer beginnt dieselbe mit folgenden Worten:

„Ueber die Nomenklatur der organischen Verbindun-
„gen droht eine Verwirrung hereinzubrechen, welche es
„selbst dem Fachmanne unmöglich macht, den Namen
„einer Substanz ohne Weiteres zu verstehen.[2]) Ich möchte
„mir daher erlauben, einige darauf bezügliche Vorschläge
„zu machen, welche, wie ich glaube, geeignet sind, we-
„nigstens die grössten Uebelstände zu beseitigen.[3]) Die-
„selben beziehen sich wesentlich auf die Bezeichnung der
„Stellung.“[4])

---

[1]) Vergl. seine Rede „Chemische Synthese“, dies. Journ. [2] 18, 482 ff. und alle übrigen Schriften Baeyer's.

[2]) Baeyer hätte sagen müssen: Durch meine verunglückten Versuche, die Chemie mit einer Anzahl schauriger Bezeichnungen zu bereichern (vergl. oben Blumenlese 29, S. 497), ist in der Nomenklatur der organischen Verbindungen eine Verwirrung und eine Verwüstung der chemischen Vorstellungen angerichtet, welche es selbst dem Fachmanne unmöglich macht ... etc.

[3]) Muss heissen: welche geeignet sind, die angerichtete Confusion und den Wirrwarr zu vermehren.

[4]) Stellung von wem? von was? zu wem und zu was? — Stellung der Atome, speciell der Kohlenstoffatome zu einander? Die Stellung der fingirten Ringe, Kerne, Ketten?

Ich war anfangs der Meinung, es seien hier durch einen sogen. Druckfehler ein paar Worte ausgelassen; aber die „Stellung in organischen Verbindungen“ ohne Angabe des Objects wiederholt sich noch

„Ueberblickt man das ganze Gebiet der Kohlen-
„stoffchemie, so kann man sämmtliche Verbindungen in
„drei Klassen theilen (Carlchen Miessnick!), welche
„entweder offene, oder ringförmig geschlossene, oder end-
„lich aus diesen beiden zusammengesetzte Atomverket-
„tungen enthalten.[1]) Man bezeichnet nun die Stellung in
„dem ringförmig geschlossenen Benzol mit arabischen
„Ziffern, in den offenen Ketten mit dem griechischen
„Alphabet.[2]) Bei anderen ringförmig geschlossenen Ge-
„bilden, wie z. B. beim Naphtalin und Chinolin, bedienen
„sich die Einen der arabischen Ziffern, die Anderen des
„griechischen Alphabets."

„Hier kann leicht Abhülfe geschaffen werden, wenn
„man beschliesst, die Stellung in geschlossenen Ringen
„immer mit den Ziffern, die in offenen Ketten immer
„mit dem griechischen Alphabet zu bezeichnen. Es hat
„dies zugleich den grossen Vortheil, dass man sofort darüber
„orientirt ist, ob die Substitution in einem Ringe oder
„einer offenen Kette stattgefunden hat."

Da ich in vorstehende Auslassungen Baeyer's keinen Sinn hineinbringen konnte, zog ich verschiedene jüngere Chemiker, die mit der Strukturchemie bekannter sind als ich, zu Rathe, und richtete an sie speciell die Frage, ob sie wüssten oder zu errathen vermöchten, was Baeyer hier unter Stellung (schlechthin) verstehe. Keiner derselben vermochte

---

öfter. So liest man wenige Zeilen weiter: „Die Stellung in dem ringförmig geschlossenen Benzol," dann noch weiter unten: „Bezeichnung der Stellung in offnen Ketten", ferner S. 962: „ohne dass die Stellung bestimmt ist," S. 963: „wenn die Stellung nicht bekannt ist" etc. — Ueberall fehlt das Object, die Angabe, wer oder was, und zu wem, zu was dieses unbekannte X Stellung nimmt.

Ich habe, als ich Obiges las, mich wiederholt an die Stirne gegriffen, und mich gefragt, ob ich oder Baeyer an Begriffsverwirrung leide. Das Ergebniss dieser Nachforschung hat mich nicht weiter beunruhigt.

[1]) Wenn das, was Baeyer sagen zu wollen scheint, einen Sinn hätte, so würde mich das zu einem unglücklichen Menschen machen. Dann nämlich würde ich mir sagen müssen: „Du hast dich über 40 Jahre lang für einen verständigen Chemiker gehalten, und vermagst nun die einfachsten Dinge (chemische Kette, Verkettung, Ringe etc.) nicht zu begreifen."

Glücklicher Weise sind die chemischen Luftschlösser und Nebelbilder von Kekulé und Baeyer doch etwas Anderes, als wissenschaftliche Chemie!

[2]) Mit dem ganzen griechischen Alphabet? Baeyer hat doch wohl nur sagen wollen, mit Buchstaben des griechischen Alphabets! — Er dünkt sich, wie es scheint, zu alt, um noch correkt Deutsch schreiben zu lernen.

eine präcise, befriedigende Antwort zu geben. Der Eine meinte, Baeyer verstehe unter Stellung die Reihenfolge, in welcher er die Symbole des Kohlenstoffs auf Papier malt, der Andere vermuthete, Baeyer habe die Stellung nicht blos der auf Papier geschriebenen Kohlenstoffsymbole, sondern aller der betreffenden Verbindung angehörenden Atome zu einander im Sinne, und denke sich diese Alle räumlich gerade so gruppirt, wie man sie in der Ebene auf das flache Papier malt. — Ein Dritter und Vierter waren der Ansicht, das Ganze sei metaphysischer Unsinn; diesen glaube auch ich mich anschliessen zu sollen. Denn was auch Baeyer unter Stellung der Atome im Molekül oder kurzweg unter „Stellung" verstehen mag, er wird doch nicht allen seinen Lesern zumuthen, sich mit ihm vorzustellen, dass die Atome einer Verbindung in der Ebene so zu einander stehen, wie er ihre Symbole, durch Bindestriche an einander gefügt, auf das Papier stellt! Er meint wohl, wie Schreib- und Druckpapier geduldig sind, so müssen auch meine Leser es sein. Er verrechnet sich darin leider nicht, aber es giebt doch auch Ausnahmen. Bei mir wenigstens und bei noch manchen Anderen verfängt jener Stellungsschwindel nicht.

Möchten doch alle Leser einsehen lernen, dass jene Vorstellungen Baeyer's eben so flach sind, wie das Papier, worauf sie sich bewegen.

Wie man sieht, geht Baeyer bei seinem Versuche, unsere Nomenklatur zu vervollständigen, von Kekulé's Kettentheorie und Strukturchemie, als zweifellos fest und solide fundamentirten Hypothesen aus. Der Gedanke, dass das der Phantasie Kekulé's Entsprungene ein luftiges Gebilde ist, ohne Berücksichtigung wissenschaftlicher Principien roh hingestellt und phantastisch aufgeputzt, liegt ihm offenbar ganz fern; Kekulé ist ihm unfehlbare Autorität.

Ich kann und mag ihm auf seinem dunkeln Wege nicht folgen, und begnüge mich, von seiner stilvollen neuen Nomenklatur hier Proben zu geben, und damit eine weitere Blumenlese von Worten zu veranstalten, welche durch Eins ganz besonders sich auszeichnen, durch unübertroffene Geschmacklosigkeit.

Wir lesen S. 961 der citirten Abhandlung:

„Bedeutet z. B. B den Benzolring und Py den Pyridinring, so würde ein Name wie B—1, 4—Dichlor—Py—1 3—Dioxychinolin ohne Weiteres verständlich sein, wenn nur, was unter allen Umständen geschehen muss, festgestellt wor-

den ist, von welchem Punkte aus und in welchem Sinne die Atome **gezählt** [1]) werden sollen."

Wer lacht?!

„Beim Naphtalin würde die Bezeichnung B und BB', beim Anthracen —B—BB' und vielleicht A für den mittleren Ring anzuwenden sein. Phenylanthracen ist z. B. bis jetzt ein dreideutiger Name, man müsste unterscheiden A—B1—B2—Phenylanthracen." ...

S. 962. — „Um indessen keine Verwechselung eintreten zu lassen, könnte man das neue α-Chlorstyrol für die nächste Zeit wenigstens mit einem Stern versehen, so dass $^*\alpha$-Chlorstyrol dasselbe bedeutete, wie β-Chlorstyrol."

„Ein im Benzol in der Parastellung bromirtes Acetophenonbromid würde ωBrom—4—Brom—Acetophenon oder kürzer ω—4—Dibrom—Acetophenon heissen [2]), eine im Kerne und in der Seitenkette bromirte Zimmtsäure α—4—Dibromzimmtsäure, ein im Methyl-, im Pyridin- und im Benzolring hydroxylirtes Chinaldin von bekannter Constitution ω—Py2—B1—Trioxychinaldin." [3])

S. 963 finden sich noch folgende classische geschmackvolle (?!) Worte:

„Exodichloräthylbenzole; Esotrichlor-Exodichloräthylbenzol; Esoexopentachloräthylbenzol; Ex-Brom-2-3-4 Trichlorzimmtsäure; B-Oxy-Py-Oxy-ex-Oxychinolinzimmtsäure; B-Py-ex-Trioxychinolinzimmtsäure."

Ich bedaure die armen chemischen Schüler Baeyer's, welche mit solch' unverdaulichem Zeuge geslendet werden.

---

[1]) Warum thut das Baeyer nicht; er hat ja seine Atome sämmtlich am Schnürchen; weiss er doch den Platz, welchen jedes der 30 Atome im Molekül Indigo einnimmt, angeblich genau zu bestimmen!

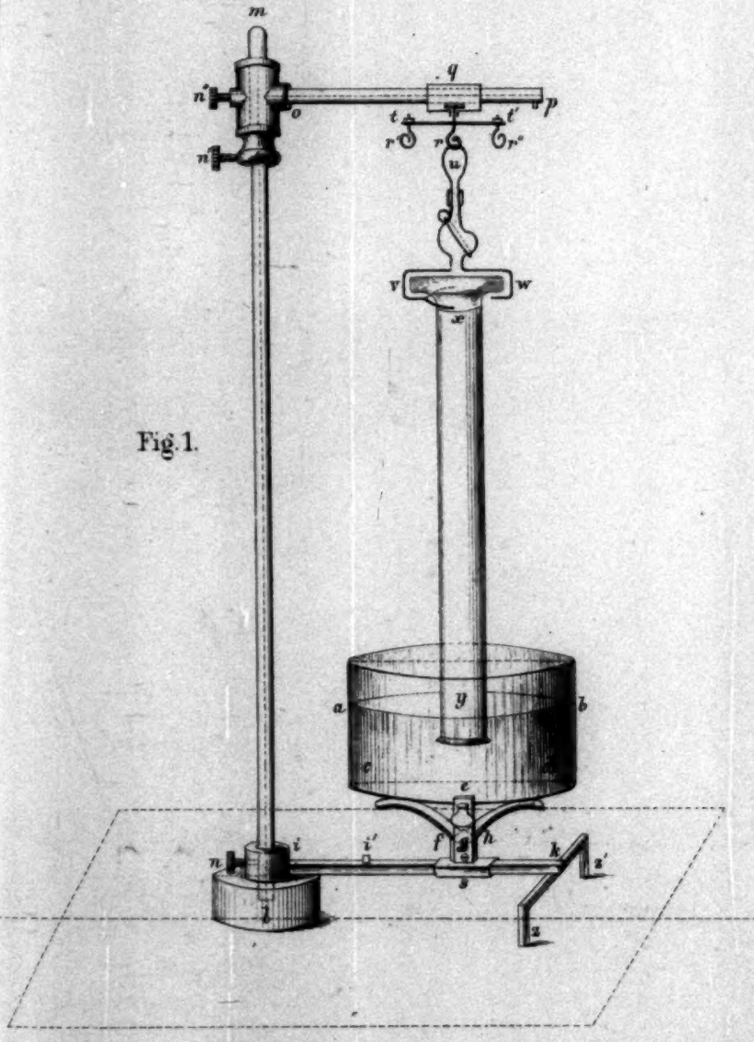
[2]) In Worte gekleidet: „Omega—Brom—vier—Brom—Acetophenon", oder kürzer: „Omega Strich vier Strich Dibrom Strich Acetophenon".

[3]) Omega Strich Py zwei Strich B eins Strich Trioxychinaldin.

Berichtigungen zu Bd. 29.

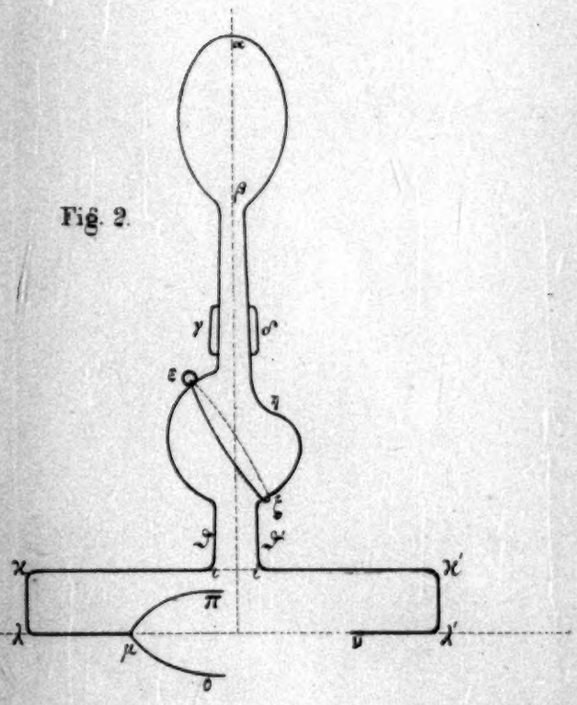
S. 70	Zeile	2	v.	unten	lies	Hammarsten statt Hammerstäd.
„ 77	„	17	„	„	„	Morgenmilch statt Magermilch.
„ 84	„	1	„	oben	„	22,5 statt 22,2.
„ 87	„	1	„	unten	„	85,7 statt 87,7.
„ 87	„	17	„	oben	„	1,036 statt 1,936.
„ 93	„	18	„	„	„	gelöstem statt ungelöstem.
„ 93	„	2	„	unten	„	1650 statt 1850.

Fig. 1.



1/8

Fig. 2.



1/2

Lith. Anst. v. C. Ernst, Leipzig.

Fig. 1.

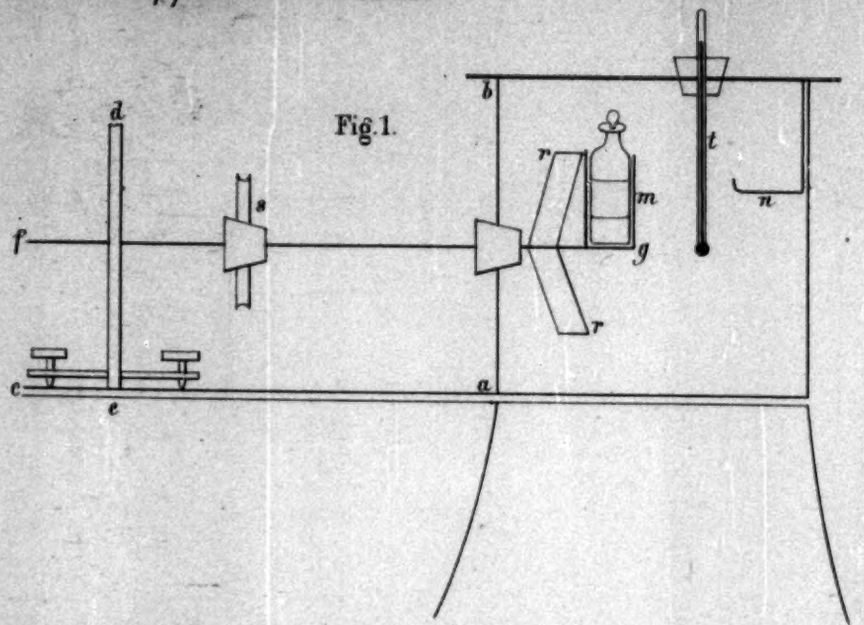


Fig. 3.

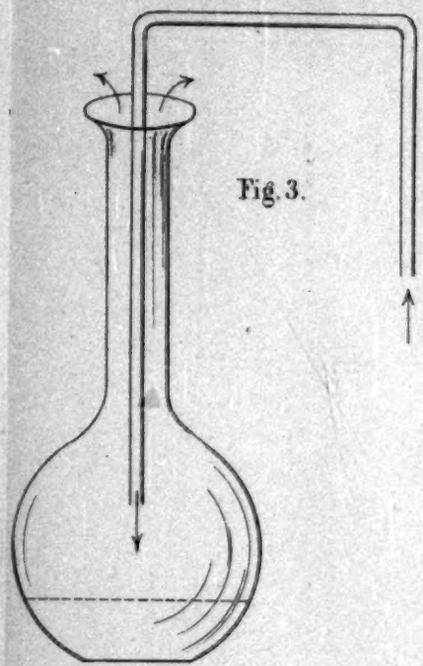


Fig. 6.

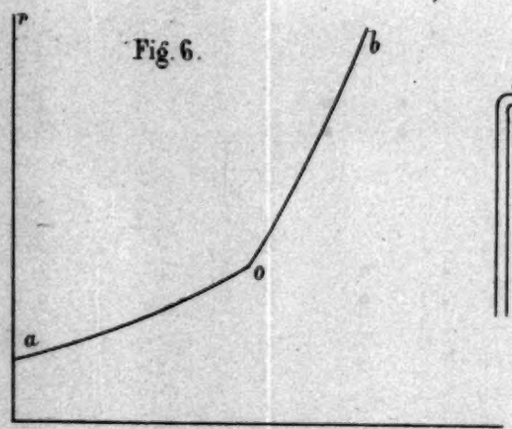


Fig. 2.

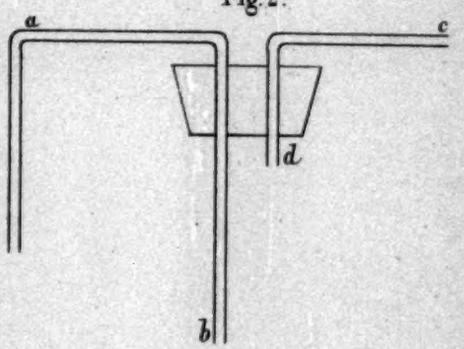
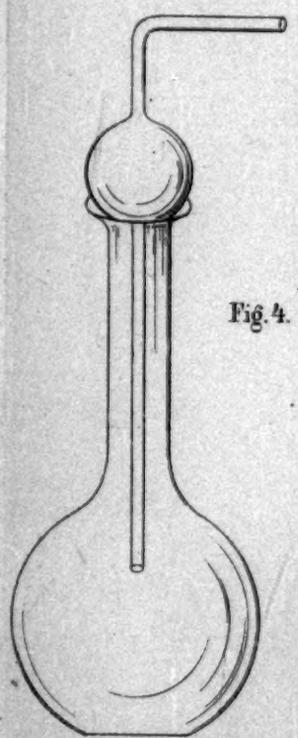


Fig. 4.



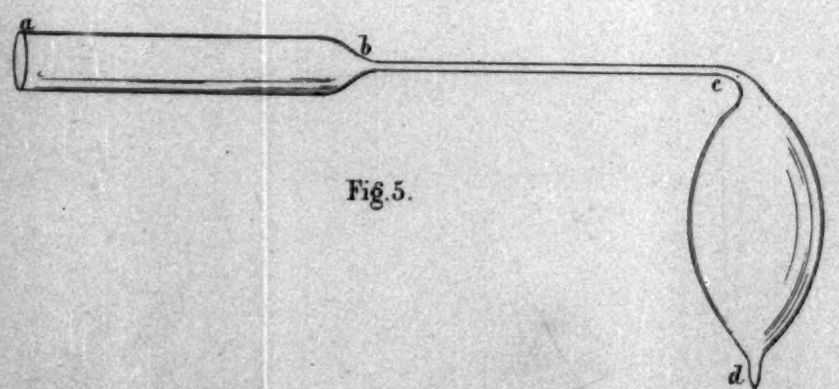
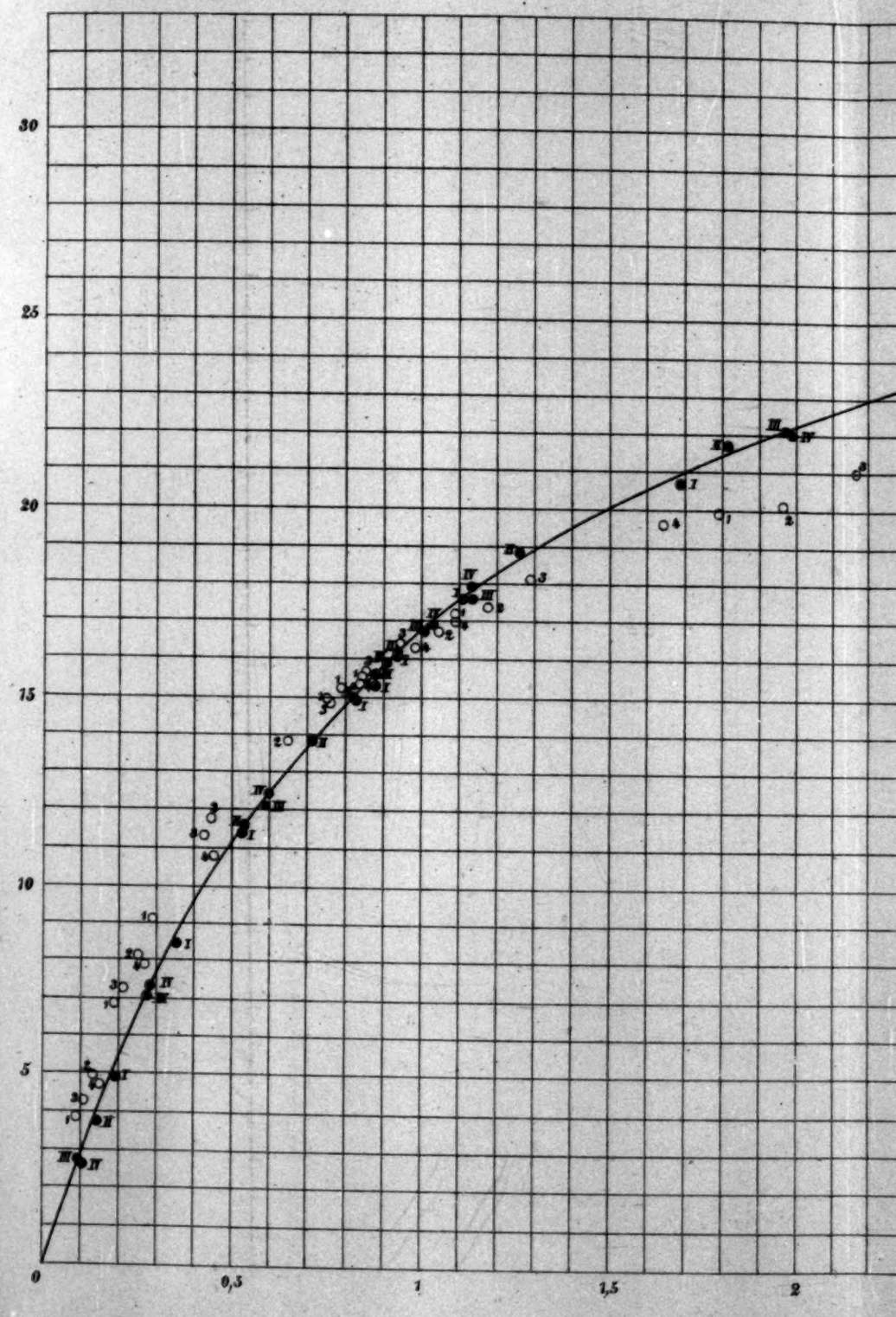
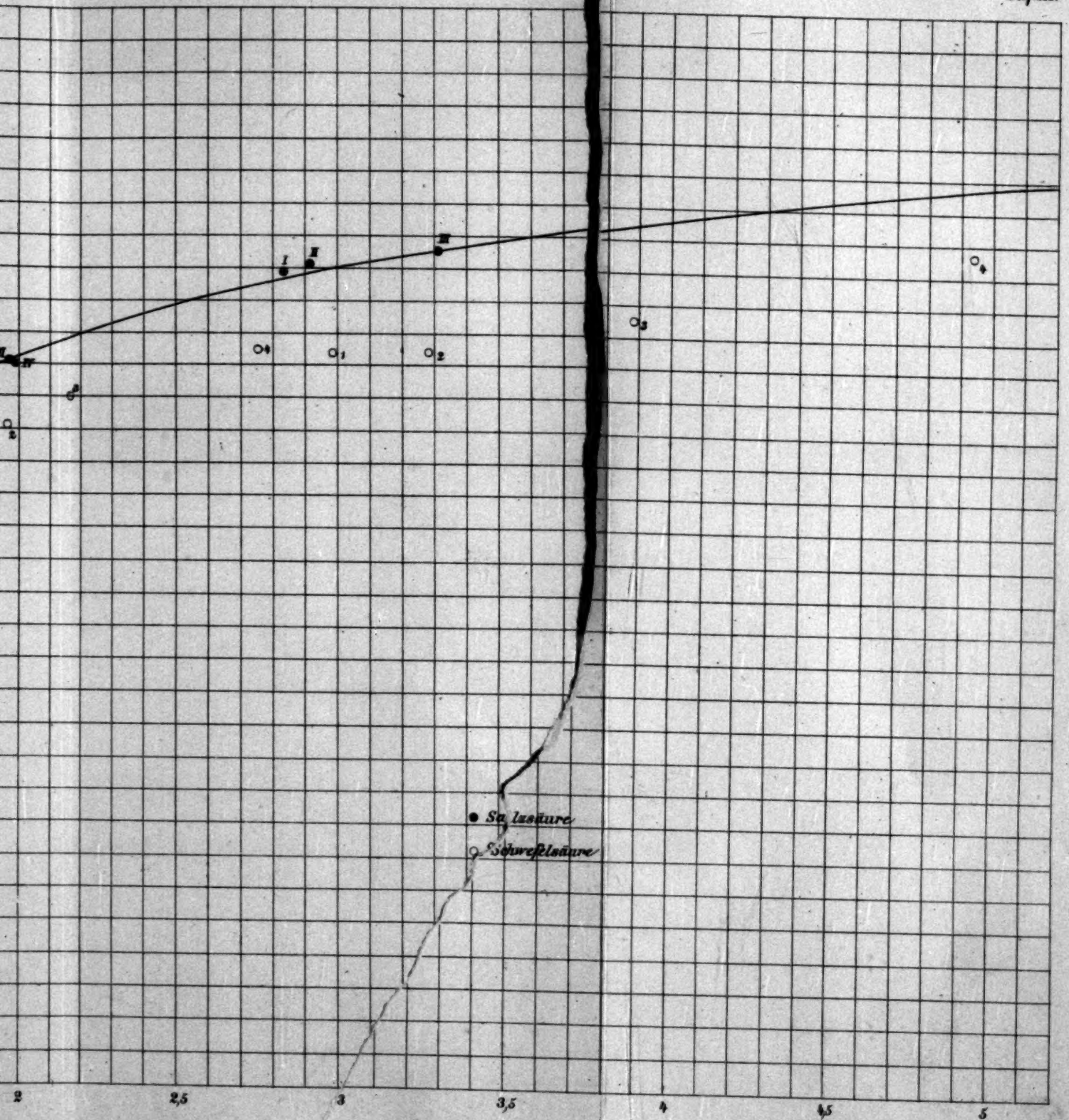


Fig. 5.

Andreae Fig. 1-6.


30
25
20
15
10
5
0
0,5
1
1,5
2



De la Croix.